

NANOSTRUKTURIRANI MATERIJALI-SVOJSTVA I PRIMJENA METALNIH I KERAMIČKIH NANOČESTICA

Kujundžić, Matea

Graduate thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split / Sveučilište u Splitu**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:228:309092>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-09**



Repository / Repozitorij:

[Repository of University Department of Professional Studies](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
SVEUČILIŠNI ODJEL ZA STRUČNE STUDIJE

Stručni diplomski studij Strojarsvo

MATEA KUJUNDŽIĆ

DIPLOMSKI RAD

**NANOSTRUKTURIRANI MATERIJALI - SVOJSTVA I
PRIMJENA METALNIH I KERAMIČKIH
NANOČESTICA**

Split, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
SVEUČILIŠNI ODJEL ZA STRUČNE STUDIJE

Stručni diplomski studij Strojarsvo

Predmet: Korozija i površinska zaštita

DIPLOMSKI RAD

Kandidat: Matea Kujundžić

Naslov rada: Nanostrukturirani materijali – svojstva i primjena metalnih i keramičkih nanočestica

Mentor: Petar Ljumović, v. pred.

Split, rujan 2024.

REPUBLIKA HRVATSKA
SVEUČILIŠTE U SPLITU
Sveučilišni odjel za stručne studije

Studij: Strojarstvo
Predmet: Korozija i površinska zaštita
Nastavnik: Petar Ljumović, v. pred.

ZADATAK

Kandidat: Matea Kujundžić

Zadatak: Nanostrukturirani materijali – svojstva i primjena metalnih i keramičkih nanočestica

U radu je potrebno:

- Objasniti fenomenologiju korozije;
- Dati uvid u nanotehnologiju i njezinu primjenu;
- Obraditi glavne karakteristike nanočestica (opis toplinskih, kemijskih i mehaničkih svojstava metalnih i keramičkih nanočestica);
- Obraditi korozijsku postojanost navedenih čestica;
- Navesti karakteristike specijaliziranih uređaja za nanošenje prevlaka na nanorazini;
- Navesti potencijalnu primjenu navedenih čestica u budućnosti;
- Dati zaključne napomene i odredbe.

Sažetak

U ovom diplomskom radu obrađeni su nanostrukturirani materijali, odnosno svojstva i primjena metalnih i keramičkih nanočestica. U uvodu, date su osnove o fenomenologiji korozije te nanotehnologiji. Opisana su toplinska, kemijska i mehanička svojstva metalnih i keramičkih nanočestica te korozijska postojanost navedenih čestica, kao glavna tema. Također, navedene su najznačajnije karakteristike specijaliziranih laboratorijskih uređaja za nanošenje prevlaka na nano razini, te potencijalna primjena promatranih nanočestica u budućnosti.

Ključne riječi: nanostrukturirani materijali, metalne nanočestice, keramičke nanočestice

Summary (Nanostructured materials – properties and implementation of metallic and ceramic nanoparticles)

In this thesis, nanostructured materials, moreover the properties and applications of metallic and ceramic nanoparticles, is discussed. In introduction, the phenomenology of corrosion and nanotechnology is observed and discussed. Thermal, chemical and mechanical properties of metallic and ceramic nanoparticles are described. Moreover, the corrosion resistance of analysed particles is given and described as the main topic. Also, the characteristics of specialized laboratory devices for applying coatings on nanoscale, are described. The potential application of observed nanoparticles in the future is given as well.

Keywords: nanostructured materials, metallic nanoparticles, ceramic nanoparticles

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Primjene nanotehnologije:	3
2. Fenomenologija korozije	7
2.1. Mehanizmi korozijskih procesa	7
2.1.1. Kemijska korozija	8
2.1.2. Elektrokemijska korozija	9
2.2. Geometrijska klasifikacija korozije	9
2.2.1. Opća korozija	9
2.2.2. Lokalna korozija	10
2.2.3. Selektivna korozija	11
2.2.4. Interkristalna korozija	11
2.3. Vrste korozije prema korozivnim sredinama	11
2.3.1. Atmosferska korozija	11
2.3.2. Korozija u tlu	12
2.3.3. Korozija u suhim plinovima	13
2.3.4. Korozija u neelektrolitičkim tekućinama	14
2.3.5. Korozija u elektrolitima	15
2.3.6. Kontaktna korozija	15
2.3.7. Korozija zbog lutajućih struja	17
2.3.8. Korozija uz naprezanje	17
2.3.9. Biokorozija	18
3. Toplinska, mehanička i kemijska svojstva metalnih i keramičkih nanočestica	20
3.1. Toplinska svojstva metalnih i keramičkih nanočestica	20
3.1.1. Temperatura taljenja metalnih i keramičkih nanočestica	20
3.1.2. Toplinski kapacitet metalnih i keramičkih nanočestica	21

3.1.3.	Toplinska provodnost metalnih i keramičkih nanočestica	22
3.2.	Mehanička svojstva metalnih i keramičkih nanočestica.....	23
3.2.1.	Mehanička svojstva metalnih nanočestica	23
3.2.2.	Mehanička svojstva keramičkih nanočestica	24
3.2.3.	Čvrstoća nanomaterijala, Hall-Petch efekt, metalnih i keramičkih nanočestica	25
3.2.4.	Čvrstoća metalnih nanočestica	25
3.3.	Kemijska svojstva metalnih i keramičkih nanočestica	26
3.3.1.	Brzina otapanja nanočestica	26
3.3.2.	Brzina otapanja metalnih nanočestica	26
3.3.3.	Brzina otapanja keramičkih nanočestica	27
3.3.4.	Reaktivnost nanočestica	28
3.3.5.	Reaktivnost metalnih nanočestica	28
3.3.6.	Reaktivnost keramičkih nanočestica	28
3.3.7.	Korozivna svojstva nanomaterijala	29
3.3.8.	Katalitička svojstva nanomaterijala	30
3.3.9.	Toksičnost nanočestica.....	30
3.3.10.	Baktericidnost nanočestica	31
3.3.11.	Biokompatibilni materijali.....	31
3.3.12.	Utjecaj nanočestica na okoliš	32
4.	Nanostrukturirani materijali – metalne i keramičke nanočestice	34
4.1.	Metalne nanočestice	35
4.1.1.	Nanočestice zlata.....	35
4.1.2.	Nanočestice srebra.....	36
4.2.	Keramičke nanočestice	37
4.2.1.	Nanomaziva.....	37
4.2.2.	Cinkov oksid	37
4.2.3.	Cirkonijev oksid	38

4.2.4.	Amorfni silicijev oksid.....	38
4.2.5.	Titanijev oksid.....	39
4.2.6.	Željezov oksid	39
4.3.	Nanostrukturirani metalni i keramički materijali	40
4.3.1.	Formiranje nanostrukture sinteriranjem	40
4.3.2.	Inovativni pravci u razvoju nanostrukturiranih metalnih i keramičkih materijala 41	
4.4.	Nanovlakna od keramike, nanostrukture u slojevima i aerogel materijali	42
4.4.1.	Nanovlakna.....	42
4.4.2.	Nanogline	42
4.4.3.	Tanki filmovi i prevlake	42
4.4.4.	Aerogelovi.....	43
4.4.5.	Premazi.....	44
5.	Karakteristike uređaja za nanošenje prevlaka na nanorazini	45
6.	Primjena metalnih i keramičkih nanočestica u budućnosti	53
6.1.	Primjena metalnih nanočestica u budućnosti.....	53
6.2.	Primjena keramičkih nanočestica u budućnosti.....	55
7.	Zaključak.....	58
	Literatura	59

Popis slika

SLIKA 1. ATMOSFERSKA KOROZIJA [2]	12
SLIKA 2. KOROZIJA U TLU [3]	12
SLIKA 3. KOROZIJA U SUHIM PLINOVIMA [4].....	13
SLIKA 4. KOROZIJA U NEELEKTROLITIČKOJ TEKUĆINI- NAFTI [5]	14
SLIKA 5. KOROZIJA U OKOLIŠU MORSKE VODE [6]	15
SLIKA 6. GALVANSKA KOROZIJA [7].....	16
SLIKA 7. KOROZIJA U PROCIJEPU [8].....	16
SLIKA 8. KOROZIJA LUTAJUĆE STRUJE U TUNELU [9]	17
SLIKA 9. PRIMJER NAPETOSNE KOROZIJE UGLJIČNOG ČELIKA – INTERKRISTALNI KARAKTER LOMA [10].....	18
SLIKA 10. PRIMJER BOKOROZIJE – OBRAŠTAJ PODVODNOG DIJELA BRODSKOG TRUPA [11]	19
SLIKA 11. UREĐAJ ZA MAGNETRONSKO RASPRŠENJE [13]	45
SLIKA 12. KOMORA ZA RASPRŠENJE [14].....	46
SLIKA 13. SREBRO KAO META ZA RASPRŠENJE [15]	47
SLIKA 14. KONTROLNA PLOČA [16]	48
SLIKA 15. PRIKAZ STRUKTURE STRAŽNJE STRANE UREĐAJA ZA MAGNETRONSKO RASPRŠENJE [17]	49
SLIKA 16. SEM, JEOL JSM-7610FPLUS [19].....	51

1. UVOD

Nanostrukturirani materijali (NsM), su materijali s mikrostrukturom čija je karakteristična duljina veličine nekoliko nanometara, obično 1-100 nanometara. Svojstva NsM odstupaju od monokristala, odnosno krupnozrnatih polikristala, i/ili stakala s istim prosječnim kemijskim sastavom. Odstupanje proizlazi iz smanjene veličine i/ili dimenzionalnosti kristalita nanometarske veličine kao i iz brojnih sučelja između susjednih kristalita. Spoznaja da većina svojstava krutih tijela ovisi o mikrostrukтури, odnosno kemijskom sastavu, rasporedu atoma (atomske strukture) i veličini krutine u jednom, dvije ili tri dimenzije, jedan je od temeljnih rezultata fizike i kemije krutih tijela. Drugim riječima, ako se promijeni jedan ili više ovih parametara, svojstva krutog tijela se mijenjaju. Jedan od primjera korelacije između atomske strukture i svojstava rasutog materijala je varijacija u tvrdoći ugljika kada se transformira iz dijamanta u grafit. Sinteza materijala i/ili uređaja s novim svojstvima s pomoću kontrolirane manipulacije njihovom mikrostrukturom na atomskoj razini postala je interdisciplinarno polje u nastajanju; koje se temelji na fizici čvrstog stanja, kemiji, biologiji te znanosti o materijalima. Ti materijali i/ili uređaji mogu se podijeliti u tri kategorije.

Prva kategorija obuhvaća materijale i/ili uređaje smanjenih dimenzija i/ili dimenzionalnosti u obliku čestica nanometarske veličine.

Druga kategorija obuhvaća materijale i/ili uređaje u kojima je mikrostruktura nanometarske veličine ograničena na nanometarsku površinsku regiju rasutog materijala. PVD, CVD, ionska implantacija i tretmani laserskom zrakom najrašireniji su postupci za modificiranje kemijskog sastava i/ili atomske strukture čvrstih površina na nanometarskoj skali. PVD (engl. Physical Vapor Deposition), odnosno fizikalno taloženje iz pare, metoda je kojom se tanki filmovi talože na podlogu s pomoću fizičke sile. Ova metoda se koristi za oblaganje površina različitim materijalima kako bi se poboljšala njihova svojstva ili im se dala nova funkcionalnost. Primjene PVD metode: elektronika – taloženje tankih filmova za integrirane sklopove, optika – premazi za leće i ogledala, alati i strojevi – premazi za poboljšanje otpornosti na trošenje i koroziju. CVD (engl. Chemical Vapor Deposition), odnosno kemijsko taloženje iz pare, metoda u kojoj se tanki filmovi talože na podlogu putem kemijskih reakcija između plinovitih prekursora. Metoda omogućava taloženje visoko čistih i uniformnih filmova. Primjene CVD metode: elektronika – proizvodnja poluvodičkih materijala, izolacijskih slojeva, optika – taloženje antirefleksivnih i zaštitnih premaza.

Površine s povećanom otpornošću na koroziju, tvrdoćom, otpornošću na trošenje ili zaštitnim premazima primjeri su u kojima se svojstva tankog površinskog sloja poboljšavaju stvaranjem mikrostrukture nanometarske veličine u tankom površinskom području.

Treća kategorija, odnosno rasute krute tvari, su tvari s mikrostrukturom nanometarske skale.

Osnovne vrste nanostrukturiranih materijala:

- Nanoprašci: sitne čestice u prahu koje imaju nanometarske dimenzije.
- Nanokompoziti: materijali sastavljeni od različitih komponenti gdje najmanje jedna komponenta ima nanometarske dimenzije.
- Nanocijevi: šuplje cilindrične strukture s promjerom na nanoskali, poput ugljičnih nanocijevi.
- Nanorazvijeni filmovi: tanki slojevi materijala nanometarske debljine.
- Nanokristali: kristali s nanometarskim dimenzijama.
- Nanoporozni materijali: materijali koji sadrže pore veličine na nanoskali.

Tehnike proizvodnje nanostrukturiranih materijala:

- Top-down pristup: smanjivanje veličine većih struktura do nanometarskih dimenzija putem litografije, kemijske ili fizikalne obrade.
- Bottom-up pristup: sastavljanje nanostrukture iz manjih jedinica poput atoma ili molekula putem kemijske sinteze, samosastavljanja ili korištenja bioloških šablona.

1.1. Primjene nanotehnologije:

- Elektronika:

- Nanotranzistori:
 - Ugljikove nanocjevčice – cilindrične nanostrukture koje imaju izuzetnu električnu vodljivost i mehaničku snagu. Koriste se za izradu nanotranzistora koji su manji i energetski učinkovitiji od tradicionalnih silicijskih tranzistora. Omogućuju povećanje brzine procesora i smanjenje veličine elektroničkih uređaja.
 - Grafenski tranzistori – imaju visoku pokretljivost elektrona što omogućuje izradu brzih tranzistora s manjim energetskim gubicima.
 - FinFET – tip tranzistora koji koristi nanoskalu za izradu “finova“ koji poboljšavaju kontrolu nad strujom u tranzistoru, što ima za posljedicu smanjenje “curenja“ struje te omogućuje veću gustoću tranzistora na čipu, odnosno povećava performanse i smanjuje potrošnju energije.
- Memorijski uređaji
 - 3D NAND Flash memorija: korištena u prijenosnim uređajima zbog svoje velike gustoće pohrane i niske potrošnje energije.
 - ReRAM: koristi promjene otpora u nanomaterijalima za pohranu podataka, omogućujući brže čitanje i pisanje podataka, manju potrošnju energije i veću izdržljivost u usporedbi s tradicionalnom DRAM memorijom.
 - MRAM: koristi nanomaterijale za pohranu podataka nudeći visoku brzinu i izdržljivost, a također je i energetski učinkovita jer ne zahtijeva napajanje za zadržavanje podataka.
- Senzori i nanosenzori:
 - Nanosenzori za detekciju plinova i kemikalija: budući da su izrađeni od materijala poput ugljikovih nanocjevčica i grafena, imaju izuzetnu osjetljivost i mogu detektirati vrlo male koncentracije plinova i kemikalija.
 - Biosenzori: mogu detektirati biološke molekule kao što su proteini, enzimi i DNK. Koriste se za rano otkrivanje bolesti.

- Fleksibilni senzori: kontinuirano prate vitalne znakove, tjelesnu aktivnost i okolišne uvjete.
- Optoelektronika i fotonika:
 - Kvantne točke u svjetlećim diodama: omogućuju stvaranje svjetlosnih izvora s poboljšanom bojom, svjetlinom i energetsom učinkovitošću.
 - Nanolaseri: koriste se za prijenos podataka velikom brzinom u optičkim komunikacijama, čime se povećava kapacitet i brzina prijenosa podataka na internetu i telekomunikacijama.
 - Fotonika na čipu: omogućuje prijenos podataka unutar i između čipova putem svjetlosti, smanjujući energetske gubitke i povećavajući brzinu u usporedbi s tradicionalnim elektroničnim vezama.
- Energija i hlađenje elektronike:
 - Termoelektrični materijali za hlađenje: mogu pretvoriti toplinu u električnu energiju, što omogućuje pasivno hlađenje elektroničkih uređaja i smanjuje potrebu za ventilatorima ili tekućim hlađenjem.
 - Baterije i energetska pohrana: stvaranje naprednih baterija koje koriste nanomaterijale za poboljšanje kapaciteta, brzine punjenja i dugovječnosti.
- **Medicina:**
 - Ciljana dostava lijekova:
 - Nanočestice za dostavu lijekova: ciljana dostava lijekova direktno na bolesna tkiva čime se minimiziraju nuspojave na zdrava tkiva.
 - Liposomi i polimerne nanočestice: koriste za enkapsulaciju lijekova, odnosno kemoterapijski lijekovi usmjeravaju se direktno na stanice raka smanjujući štetne učinke na cijelo tijelo.
 - Nanokapsule: omogućuju transport lijekova kroz tjelesne barijere.
 - Dijagnostika i slikovna tehnologija:
 - Nanosenzori i biomarkeri: izuzetno osjetljivi uređaji koji mogu detektirati vrlo male koncentracije biomolekula u tijelu, omogućujući ranu dijagnostiku bolesti. Mogu otkriti promjene u biokemijskim markerima prije nego što se pojave simptomi.

- Kontrastna sredstva: za poboljšanje vidljivosti struktura i abnormalnosti u slikovnim tehnikama poput magnetske rezonancije (MRI), CT i ultrazvuka.
- Terapija i liječenje:
 - Regenerativna medicina: nanomaterijali se koriste u inženjeringu tkiva i regenerativnoj medicini za stvaranje umjetnih tkiva i organa.
 - Fototermalna i fotodinamička terapija: fototermalna terapija koristi nanočestice koje se ubrizgavaju u tumor, te se osvijetljavaju infracrvenim svjetlom što uzrokuje zagrijavanje i uništavanje tumorskih stanica bez oštećenja okolnog tkiva. Fotodinamička terapija koristi fotoosjetljive nanočestice koje kada su izložene svjetlosti proizvode reaktivne kisikove vrste koje uništavaju stanice raka ili bakterije.
- **Zaštitni premazi:**
 - Antikorozivni premazi – nanočestice poput silicijevog dioksida, cinka ili aluminijskog oksida integriraju se u premaze kako bi se povećala njihova otpornost na koroziju.
 - Samoregulirajući premazi: nanopremazivanje s materijalima poput silana ili fluoropolimera može stvoriti površine koje odbijaju vodu (hidrofobni) ili ulja (oleofobne), omogućujući lako čišćenje površina jer sprječavaju prijanjanje tekućina i nečistoća.
 - Otporni na ogrebotine i trošenje: nanokompozitni premazi koji sadrže nanočestice poput silicijevog dioksida ili dijamantnih nanočestica ojačavaju strukturu premaza, čineći ga otpornijim na mehanička oštećenja.
 - UV i kemijski otporni premazi: sprječavaju razgradnju materijala pod utjecajem sunca. Također pružaju kemijsku otpornost, zaštitu od korozivnih kemikalija i onečišćenja.
 - Termalni zaštitni premazi: nanokeramički premazi koriste se za zaštitu površina od ekstremnih temperatura.
 - Antimikrobni premazi: nanočestice srebra imaju antimikrobna svojstva koja pomažu u održavanju higijenskih standarda i smanjenju rizika od infekcija.
 - Samozacjeljujući premazi: premazi s mikrokapsulama koje sadrže ljekovite tvari.

- Energija:

- Solarne ćelije: mogu apsorbirati širi spektar sunčevog zračenja čime se povećava pretvorba sunčeve energije u električnu. Metalne nanočestice, zlatne ili srebrne, omogućuju bolje hvatanje i usmjeravanje svjetlosti unutar solarne ćelije, povećavajući količinu proizvedene električne energije.
- Skladištenje vodika i gorive ćelije: gorive ćelije koriste nanokatalizatore za poboljšanje učinkovitosti elektrokemijskih reakcija, npr. Nanočestice platine smanjuju količinu skupog materijala potrebnog za proizvodnju energije u gorivim ćelijama, što ima za posljedicu smanjenje troškova te povećanje učinkovitosti.
- Baterije i skladištenje energije: litij-ionske baterije omogućuju brže punjenje, povećan kapacitet i dulji vijek trajanja baterija. Superkondenzatori koriste nanostrukturirane elektrode kako bi pohranili velike količine energije i omogućili brzo punjenje i pražnjenje.
- Termoelektrični materijali: koriste se za pretvorbu otpadne topline u električnu energiju, omogućuju hvatanje i iskorištavanje toplinske energije koja bi inače bila izgubljena.

- Kataliza:

- Heterogena kataliza: manja količina katalizatora može obaviti više reakcija, što povećava učinkovitost procesa, budući da nanočestice imaju veliku specifičnu površinu zbog male veličine.
- Elektrokataliza: nanokatalizatori su ključni za poboljšanje učinkovitosti gorivih ćelija, ali i učinkovitiju elektrolizu vode.
- Fotokataliza: koriste se za razgradnju organskih onečišćivača u vodi i zraku pod utjecajem UV ili vidljive svjetlosti. Učinkovito uništavaju toksine, pesticide i patogene, omogućujući čišćenje okoliša. Koriste se u razgradnji štetnih plinova u industrijskim dimnjacima i ispušnim sustavima automobila.
- Katalizatori za proizvodnju energije: nanokatalizatori se koriste za pretvorbu biomase u biogoriva što omogućuje učinkovitiju razgradnju biljnih materijala u goriva.

2. Fenomenologija korozije

Korozija je prirodni proces koji dovodi do razgradnje materijala, obično metala, kao rezultat kemijskih reakcija s okolinom. Korozija može imati značajan utjecaj na trajnost, funkcionalnost i sigurnost različitih struktura i uređaja. Fenomenologija korozije obuhvaća proučavanje mehanizama, vrsta, uzroka i kontrolnih metoda za korozijske procese. Istražuje različite procese poput elektrokemijskih reakcija koje dovode do razgradnje metala, a uključuje razumijevanje anodne i katodne reakcije, gdje metal oksidira (gubi elektrone) i gdje se oksidans reducira (prima elektrone). Fenomenologija uključuje klasificiranje korozije prema različitim kriterijima kao što su geometrija napada, okolišni uvjeti, te materijali koji su pogođeni. Također proučava uzroke korozije, uključujući kemijske i fizičke faktore koji potiču korozijske procese. To može uključivati prisutnost vlage, soli, kisika, temperature, pH vrijednosti okoline, te mehanička naprezanja. Detaljno razumijevanje uzroka omogućava razvijanje strategije za prevenciju ili usporavanje korozije, kao što su zaštitni premazi, katodna zaštita ili izbor korozijski otpornijih materijala. Bavi se i proučavanjem metoda za kontrolu korozije. Metode uključuju preventivne tehnike kao što su dizajn za minimiziranje korozije (izbjegavanje pukotina gdje se može nakupiti voda), primjena inhibitora korozije, elektrokemijske tehnike, odnosno katodna ili anodna zaštita.

Korozija može biti klasificirana prema različitim kriterijima, uključujući mehanizam djelovanja, izgled korozijskog napada te prema korozivnim sredinama [1].

2.1. Mehanizmi korozijskih procesa

Temelji se na fizikalno-kemijskim procesima koji dovode do korozije materijala. Ova klasifikacija omogućuje razumijevanje osnovnih uzroka korozije i odabir odgovarajućih metoda prevencije i zaštite.

2.1.1. *Kemijska korozija*

Kemijska korozija nastaje izravnom reakcijom između metala i okolišnih elemenata, bez prisutnosti vode ili elektrolita. Javlja se na visokim temperaturama ili u specifičnim kemijskim okruženjima.

- Visokotemperaturna oksidacija: uključuje reakciju metala s kisikom pri visokim temperaturama, što rezultira stvaranjem oksidnog sloja na površini metala. Ovi oksidi formiraju sloj na površini koji može djelovati kao zaštitna barijera, ali i dalje može dovesti do trošenja metala. Npr. na visokim temperaturama željezo reagira s kisikom stvarajući slojeve željeznog oksida. Nikal može formirati zaštitni sloj nikal-oksida pri visokim temperaturama koji može usporiti daljnju oksidaciju.
- Sulfidacija: kemijski proces gdje metal reagira sa sumporom ili sumpornim plinovima, često u visokotemperaturnim uvjetima stvarajući metalne sulfide. Npr. čelik u kontaktu sa sumporovodikom pri visokim temperaturama može tvoriti željezni sulfid, što dovodi do slabljenja materijala.
- Halogenacija: halogeni elementi su visoko reaktivni i mogu brzo reagirati s metalima formirajući metalne halogenide koji mogu biti hlapljivi ili topljivi, što dovodi do gubitka materijala. Npr. klor može reagirati s aluminijem stvarajući aluminijski klorid koji je hlapljiv na visokim temperaturama.
- Nitridacija: proces gdje metal reagira s dušikom, stvarajući metalne nitride. Npr. dušik može reagirati s čelikom stvarajući nitridne slojeve koji povećavaju tvrdoću površine, ali mogu uzrokovati krhkost.
- Karburizacija: proces gdje metal reagira s ugljikom, stvarajući karbidne slojeve koji mogu povećati tvrdoću i otpornost na trošenje, ali i dovesti do krhkosti.
- Korozija pod utjecajem okoline: metal reagira s kemijskim spojevima iz okoliša što uključuje industrijske kemikalije, ispušne plinove ili druge agresivne tvari. Npr. kiseline kao što su sumporna kiselina ili klorovodična kiselina, mogu uzrokovati brzu kemijsku koroziju metala kao što su čelik ili aluminij.

2.1.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija je najčešći oblik korozije koji uključuje procese u kojima se metal razgrađuje kroz elektrokemijske reakcije koje uključuju prijenos elektrona između anodnog i katodnog područja u prisutnosti elektrolita. Pri elektrokemijskoj koroziji odvijaju se reakcije oksidacije i redukcije. Redukcija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari veže elektrone, a oksidacija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari oslobađa elektrone.

- Anoda: područje na metalu gdje se odvija oksidacija, odnosno mjesto gdje metal prelazi u svoje ionsko stanje, gubeći materijal u obliku iona u otopini.
- Katoda: područje gdje se odvija redukcija, odnosno na katodnom mjestu se potroše elektroni koje oslobađa anoda za reduciranje tvari.
- Elektrolit: vodena otopina koja omogućuje kretanje iona između anode i katode.

2.2. Geometrijska klasifikacija korozije

Klasifikacija korozije prema izgledu korozijskog napada temelji se na fizičkim karakteristikama i obrascima oštećenja na metalnim površinama. Pomaže u prepoznavanju vrste korozije i donošenju odgovarajućih mjera za prevenciju i sanaciju.

2.2.1. Opća korozija

Opća korozija zahvaća čitavu površinu materijala, a može biti jednolika ili nejednolika.

Jednolika korozija je oblik korozije koji se odvija ravnomjerno preko cijele površine metala. Cijela površina gubi materijal podjednako, što znači da s debljina metala smanjuje ujednačeno. Površina metala postaje gruba, matirana ili tamna, bez vidljivih lokalnih oštećenja ili koncentriranih točaka.

Nejednolika korozija je oblik korozije u kojem se trošenje metala odvija neravnomjerno, koncentrirano na određenim dijelovima ili točkama površine. Događa se zbog prisutnosti različitih mikroskopskih ili makroskopskih nejednakosti u materijalu kao što su nečistoće i heterogene strukture, ili zbog lokalnih promjena u uvjetima okoline. Ova vrsta korozije može biti opasnija jer dovodi do lokaliziranog slabljenja materijala.

2.2.2. Lokalna korozija

Lokalna korozija zahvaća samo neke dijelove izložene površine. Može se podijeliti na pjegastu, jamastu, rupičastu te potpovršinsku.

2.2.2.1. Pjegasta korozija

Pjegasta korozija odnosi se na lokalizirano oštećenje metala koje se manifestira kao male, plitke pjege na površini. Selektivno napada određene dijelove površine metala, obično tamo gdje se zaštitni sloj naruši ili gdje se formira anodna zona. Mjesta mogu biti uzrokovana različitim čimbenicima, kao što su mikroskopske nečistoće, mehanička oštećenja ili nejednolika raspodjela naprezanja.

2.2.2.2. Jamasta ili jamičasta korozija

Jamasta korozija je vrsta lokalizirane korozije koja uzrokuje stvaranje dubokih i uskih jama na površini metala. Iako može zahvatiti samo mali dio površine, uzrokuje duboka oštećenja koja mogu značajno oslabiti metal i dovesti do ozbiljnih strukturnih problema. Jamasta korozija je često teško uočljiva bez detaljne inspekcije, jer su oštećenja koncentrirana unutar jame koja može biti mala na površini, ali duboka ispod površine. Odabirom otpornih materijala na jamastu koroziju, poput nehrđajućeg čelika s visokim sadržajem molibdena, superlegura na bazi nikla, legura titana i aluminijska, neki su od načina sprječavanja njezinog nastanka.

2.2.2.3. Rupičasta ili točkasta korozija

Rupičasta korozija je lokalizirani oblik korozije koji nastaje kada medij koji uzrokuje koroziju napada materijal uzrokujući nastajanje malih rupa. Obično se događa na mjestima gdje je zaštitna prevlaka perforirana uslijed mehaničkog oštećenja ili kemijske degradacije. Budući da ju je teško predvidjeti i spriječiti, događa se da vrlo brzo prodre u metal bez da uzrokuje vidljiv gubitak mase. Na konstrukcijama koje su mehanički opterećene često dolazi do iznenadnih nesreća mada je gubitak materijala neznatan.

Rupičasta korozija pojavljuje se u obliku malih rupica s različitim dubinama i promjerima, koje se ne pojavljuju pod određenim specifičnim uvjetima.

Najpodložniji rupičastoj koroziji među metalima i legurama su nehrđajući čelici.

Okoliš koji sadrži visoke koncentracije otopina klora i broma, te morska voda, pogodni su za nastajanje rupica na nehrđajućem čeliku. Poliranjem površine, legiranjem s Cr, Mo i Ni, samo su neki od načina povećanja otpornosti rupičastoj koroziji.

2.2.2.4. Potpovršinska korozija

Potpovršinska korozija je vrsta korozije koja se razvija ispod površine metala, odnosno kada se žarišta rupičaste korozije šire u dubinu materijala. Najraširenija je u valjanim metalima u dodiru s morskom vodom, te kiselinama. Često nastaju mjehuri na površini materijala jer se u njegovoj unutrašnjosti nakupljaju čvrsti korozijski produkti kojima je volumen veći od volumena uništenoga materijala.

2.2.3. Selektivna korozija

Selektivna korozija je vrsta korozije koja se javlja kada određeni elementi u leguri ili metalnom materijalu korodiraju brže od drugih, odnosno nastaje promijenjena struktura. Decinkacija mjedi, odnosno pojava izdvajanja cinka iz mjedenih legura ili bilo koje druge legure koja sadrži značajan udio cinka, najčešći je oblik selektivne korozije. Kod novonastalih struktura nije došlo do značajne promjene dimenzija, ali je legura porozna, oslabljena i krhka.

2.2.4. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija je oblik korozije koji se javlja duž granica zrna unutar metalnog materijala. Zrna su male, kristalne strukture koje čine metal, a granice zrna su područja između tih struktura. Ova vrsta korozije naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Posljedica interkristalne korozije je lom ili raspad materijala u zrna. Nehrdajući čelici, legure na bazi nikla i aluminijska, najčešći su primjeri materijala skloni interkristalnoj koroziji.

2.3. Vrste korozije prema korozivnim sredinama

2.3.1. Atmosferska korozija

Atmosferska korozija (Slika 1.), je vrsta korozije koja se javlja kada su metali izloženi atmosferi, uključujući vlagu, kisik te onečišćenja poput dušikovih ili sumpornih spojeva.

Obično započinje kada metalna površina dođe u kontakt s vlagom iz atmosfere, obično u obliku kiše, magle, rosišta ili kondenzirane vodene pare. Zadržavanje vlage na površini metala, omogućava kemijske reakcije između metala i kisika iz zraka, budući da djeluje kao elektrolit. Ove reakcije rezultiraju stvaranjem oksida metala, kao što su željezni oksidi u slučaju čelika.



Slika 1. Atmosferska korozija [2]

2.3.2. Korozija u tlu

Korozija u tlu ili zemljana korozija (Slika 2.), je proces razgradnje metala koji su zakopani ili su u kontaktu s tlom, odnosno elektrokemijski proces koji se odvija kada metal u kontaktu s tlom djeluje kao elektroda, a tlo kao elektrolit. Proces uključuje oksidaciju metala i redukciju kisika ili drugih oksidansa u tlu. Nakon oksidacije metala, dolazi do gubitka materijala, što slabi metalnu strukturu.



Slika 2. Korozija u tlu [3]

Faktori koji utječu na koroziju u tlu:

- Sastav tla: složena mješavina različitih čestica, organskih tvari, vode i zraka, a sastav varira ovisno i geološkom podrijetlu, klimi i lokalnim uvjetima, te je jedan od ključnih faktora koji utječu na brzinu i tip korozije koja se javlja kada je metal u kontaktu s tlom.

- Vlažnost tla: tlo s visokom vlagom je dobar elektrolit, što povećava brzinu korozije, a suho tlo ili s vrlo niskom vlagom smanjuje.
- Kiselost tla: kisela tla (nizak pH) obično su agresivnija prema većini metala, dok su alkalna tla manje korozivna.
- Sadržaj soli: tla s visokom koncentracijom soli ili područja koja su podložna zalijevanju slanom vodom, korozivna su, budući da soli poput natrijevog klorida povećavaju vodljivost tla čime se ubrzava korozija.
- Prisutnost mikroorganizama: mikroorganizmi poput bakterija koje reduciraju sulfate, odnosno proizvode agresivne kemikalije, pridonose mikrobiološki potaknutoj koroziji

2.3.3. *Korozija u suhim plinovima*

Korozija u suhim plinovima odvija se kroz kemijsku reakciju između metala i plina, pri čemu nastaju oksidi (Slika 3), sulfidi, halogenidi ili drugi korozijski produkti na površini metala. Ova vrsta korozije povezana je s visokim temperaturama, gdje plinovi uzrokuju kemijske reakcije s metalima.



Slika 3. Korozija u suhim plinovima [4]

Faktori koji utječu na koroziju u suhim plinovima:

- Temperatura: na visokim temperaturama reakcije metala i plinova postaju brže i intenzivnije, odnosno korozija u suhim plinovima povećava se s porastom temperature.
- Sastav plina: suhi klor ili sumporov dioksid mogu biti vrlo korozivni za određene metale, dok suhi zrak na nižim temperaturama nije agresivan.
- Reaktivnost metala: metali poput aluminija i titana mogu razviti zaštitni oksidni sloj koji ih štiti od daljnje korozije, dok metali poput čelika mogu brzo korodirati u prisutnosti agresivnih plinova.

- Debljina zaštitnog sloja: korozija u suhim plinovima može dovesti do formiranja zaštitnog sloja na površini metala. Debljina i integritet ovog sloja mogu odrediti hoće li se korozija usporiti nakon početnog stvaranja sloja ili će se nastaviti intenzivno.

2.3.4. Korozija u neelektrolitičkim tekućinama

Korozija u neelektrolitičkim tekućinama odnosi se na kemijsku razgradnju metala kada su izloženi tekućinama koje ne sadrže slobodne ione koji bi omogućili elektrokemijske reakcije, odnosno ne provode električnu struju.

Primjer neelektrolitičkih tekućina: organska otapala, ulje i goriva (nafta, dizel i drugi oblici goriva i ulja), tekućine koje sadrže otopljene kiseline ili baze, sintetičke tekućine i polimeri. Primjer korozije u neelektrolitičkoj tekućini, odnosno nafti prikazano je na slici 4.



Slika 4. korozija u neelektrolitičkoj tekućini- nafti [5]

Faktori koji utječu na koroziju u neelektrolitičkim tekućinama:

- Kemijski sastav tekućine: prisutnost određenih aditiva može povećati korozivnost tekućine, npr. sumpor u gorivima u reakciji s metalima stvara korozivne sulfide.
- Temperatura: povećanje temperature ubrzava kemijske reakcije između metala i tekućine, što dovodi do brže korozije.
- Kontaktno vrijeme: duži kontakt između metala i korozivne tekućine povećava utjecaj korozije.
- Prisutnost otopljenih plinova: plinovi koji su otopljeni u neelektrolitičkim tekućinama, poput kisika ili klora, u reakciji s metalima mogu izazvati koroziju.

2.3.5. *Korozija u elektrolitima*

Korozija u elektrolitima odnosi se na proces degradacije metala kada su izloženi tekućinama koje provode električnu struju, odnosno otopinama koje sadrže elektrolite. Javlja se u različitim okolišima, uključujući prirodne vode, morske vode (Slika 5), kisele i lužnate otopine, te u industrijskim procesima.



Slika 5. Korozija u okolišu morske vode [6]

Faktori koji utječu na koroziju u elektrolitima:

- Priroda elektrolita: sastav elektrolita, odnosno pH, prisutnost soli, vrsta otopina utječu na brzinu i vrstu korozije.
- Temperatura: viša temperatura ubrzava korozijske procese jer povećava brzinu kemijskih reakcija i smanjuje otpornost elektrolita.
- Koncentracija kisika: prisutnost kisika u elektrolitu ubrzava koroziju budući da kisik djeluje kao oksidans u katodnoj reakciji.
- Brzina protoka elektrolita: brži protok povećava brzinu korozije jer uklanja korozijske produkte, te omogućuje stalni kontakt svježe otopine s metalom.

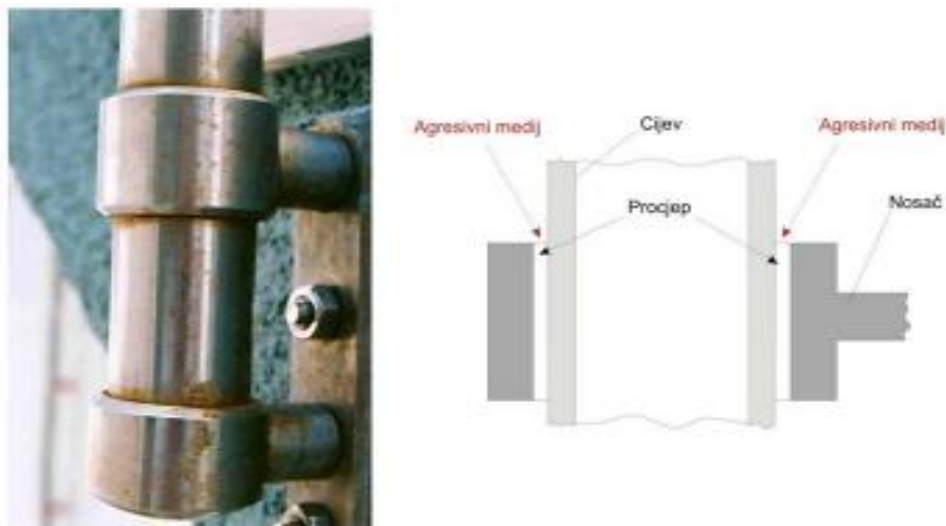
2.3.6. *Kontaktna korozija*

Kontaktna korozija nastaje kada su dva različita metala u kontaktu i kada su izloženi korozivnoj sredini. U ovom procesu, metal s negativnijim elektrodnim potencijalom korodira, dok metal s pozitivnijim ostaje zaštićen. Razlikujemo dvije vrste; galvansku koroziju (Slika 6.) i koroziju u procijepu (Slika 7). Galvanska, odnosno bimetalna korozija javlja se kada dva različita metala dolaze u kontakt, dok su kod korozije u procijepu u kontaktu istovrsni metali.



Slika 6. Galvanska korozija [7]

Razlika u elektrodnim potencijalima između dva metala uzrokuje da jedan metal postane anoda koji korodira, dok drugi postaje katoda odnosno zaštićen.



Slika 7. Korozija u procijepu [8]

U uskim procijepima ili pukotinama, razina kisika može biti smanjena, što dovodi do stvaranja uvjeta za lokaliziranu anodu (unutar procijepa) i katodu (izvan procijepa).

Unutar procijepa dolazi do koncentracije korozivnih iona i smanjenja pH vrijednosti, te samim time ubrzanja korozije u tom području.

2.3.7. *Korozija zbog lutajućih struja*

Korozija zbog lutajućih struja odnosi se na vrstu korozije koja se javlja kada električne struje prolaze kroz metalne strukture zbog neadekvatnog uzemljenja ili lošeg dizajna električnih sustava.

Posljedice korozije zbog lutajućih sila:

- Cjevovodi mogu biti perforirani na mjestima gdje lutajuće struje napuštaju metal, što može dovesti do curenja tekućina ili plinova.
- Strukture poput mostova, tunela (Slika 8) ili zgrada mogu postati oštećene ako armatura unutar betona postane korodirana zbog lutajućih struja, što kompromitira strukturnu stabilnost.
- Problemi s električnim kabelima: kratki spojevi ili prekidi u opskrbi.



Slika 8. Korozija lutajuće struje u tunelu [9]

2.3.8. *Korozija uz naprezanje*

Korozija uz naprezanje ili napetosna korozija je vrsta korozije koja nastaje na dijelovima koji su izloženi mehaničkom naprezanju. Mehaničko naprezanje može biti stalno ili periodično.

Posljedice korozije uz naprezanje uključuju:

- Grananje pukotina:
 - Interkristalno: pukotine se šire duž granica zrna unutar kristalne strukture metala
 - Transkristalno: pukotine prolaze kroz kristalne strukture unutar zrna

- Nastanak loma



Slika 9. Primjer napetosne korozije ugljičnog čelika – interkristalni karakter loma [10]

2.3.9. Biokorozija

Biokorozija, također poznata i kao mikrobiološki inducirana korozija (MIC), korozijski je proces koji je uzrokovan ili pojačan djelovanjem mikroorganizama. Mikroorganizmi mogu biti bakterije, gljivice ili alge koje se naseljavaju na površini metala i proizvode spojeve koji ubrzavaju koroziju.

Mehanizam biokorozije:

- Prisutnost mikroorganizama: mikroorganizmi formiraju biofilm (Slika 10.), na površini materijala. Biofilm je sloj mikroorganizama i njihovih metaboličkih produkata koji se može pričvrstiti na različite površine.
- Proizvodnja korozivnih spojeva: sulfat-reducirajuće bakterije, nitrificirajuće bakterije, bakterije koje oksidiraju željezo.
- Promjene u okolišu: mikroorganizmi unutar biofilma mogu mijenjati kemijske uvjete na površini materijala, kao što su pH vrijednost, koncentracija kisika, stvarajući uvjete koji ubrzavaju koroziju.
- Elektrokemijski proces: npr. proizvodnja vodika ili kisika može promijeniti potencijal površine, što dovodi do ubrzanja anodnih i katodnih procesa.



Slika 10. Primjer biokorozije – obraštaj podvodnog dijela brodskog trupa [11]

3. Toplinska, mehanička i kemijska svojstva metalnih i keramičkih nanočestica

Nanočestice pokazuju specifična toplinska, kemijska i mehanička svojstva koja se razlikuju od makroskopskih materijala zbog njihovih malih dimenzija ali i velike specifične površine, bilo da je riječ o metalnim ili keramičkim materijalima. Ovakve čestice, koje mogu služiti kao integralni zaštitni premaz osnovnog materijala, između ostalog, služe i kao izuzetno dobar zaštitni sloj od različitih kemijskih pa tako i korozijskih procesa te procesa trošenja materijala prilikom eksploatacije istog.

3.1. Toplinska svojstva metalnih i keramičkih nanočestica

Metalne nanočestice obično imaju višu toplinsku vodljivost u usporedbi s nemetalnim nanočesticama. No, pri nanoskalnim dimenzijama, toplinska vodljivost može biti niža nego kod njihovih makroskopskih materijala (dalje u tekstu - *bulk*), zbog efekta površinskog raspršenja. Nanočestice imaju niže temperature topljenja.

Keramika općenito ima visoku otpornost na toplinu, ali keramika u obliku nanočestica može pokazivati promijenjene toplinske karakteristike, uključujući smanjenje temperature topljenja i povećanu osjetljivost na termičku degradaciju.

3.1.1. Temperatura taljenja metalnih i keramičkih nanočestica

Temperatura pri kojoj atomi, ioni ili molekule imaju dovoljnu energiju da svladaju kemijske veze, odnosno privlačne sile koje ih zadržavaju u kristalnoj rešetci u fiksnim i definiranim položajima.

Temperatura taljenja nanočestica, kako metalnih tako i keramičkih, razlikuje se od temperature taljenja njihovih makroskopskih materijala. Rezultat ove pojave je efekt smanjenja dimenzija i povećanja specifične površine, što utječe na ponašanje atoma unutar nanočestica.

Metalne nanočestice pokazuju tendenciju snižavanja temperature taljenja s obzirom na njihovu veličinu. Što je nanočestica manja, to je temperatura taljenja niža. Smanjenje temperature taljenja posljedica je povećane površinske energije i većeg udjela atoma na površini nanočestice, koje imaju niže kohezijske sile u usporedbi s atomima u unutrašnjosti.

Npr., temperatura taljenja bulk zlata je oko 1064 °C, dok zlatne nanočestice s promjerom od nekoliko nanometara mogu imati temperaturu taljenja čak ispod 300 °C, ovisno o njihovoj veličini. Keramičke nanočestice također pokazuju sniženu temperaturu taljenja, ali općenito, efekt je manje izražen nego kod metalnih nanočestica. Smanjenje temperature taljenja u keramičkim nanočesticama ovisi o kemijskom sastavu, veličini i strukturi nanočestica. Budući da su keramički materijali poznati po svojoj otpornosti na visoke temperature, mogu zadržati relativno visoke temperature taljenja i u nano obliku. Npr., bulk aluminijev oksid Al_2O_3 ima temperaturu taljenja oko 2072 °C, nanočestice aluminijevog oksida mogu pokazati nešto nižu temperaturu taljenja, ali u usporedbi s metalnim, razlika nije toliko izražena.

3.1.2. Toplinski kapacitet metalnih i keramičkih nanočestica

Specifični toplinski kapacitet je količina topline potrebna da se temperatura jedinice mase materijala poveća za jedan stupanj Celzija. Kod nanočestica, specifični toplinski kapacitet može se razlikovati od bulk materijala zbog efekata vezanih za veličinu, površinsku energiju i kvantne učinke.

Specifični toplinski kapacitet metalnih nanočestica:

- Kako se veličina metalnih nanočestica smanjuje na nanoskalne dimenzije, njihov specifični toplinski kapacitet mijenja se zbog povećanog broja atoma na površini. Površinski atomi imaju manje veznih susjeda nego atomi unutar materijala, što utječe na energiju potrebnu za promjenu temperature.
- Površinski fotoni mogu imati različite frekvencije u usporedbi s bulk materijalima, što utječe na način na koji se toplinska energija pohranjuje i prenosi unutar nanočestica. Ovo rezultira promjenama u specifičnom toplinskom kapacitetu, povećavajući ga na niskim temperaturama.
- Slobodni elektroni doprinose toplinskom kapacitetu u metalnim nanočesticama. Zbog smanjenja veličine, elektronima su dostupna različita kvantizirana stanja, što može promijeniti njihov doprinos specifičnom toplinskom kapacitetu.

Specifični toplinski kapacitet keramičkih nanočestica:

- Keramičke nanočestice, poput aluminijevog oksida ili silicijevog dioksida, imaju kristalnu rešetku koja se značajno mijenja smanjenjem veličine čestica.

To može rezultirati promjenama u fotonskim modovima, što utječe na specifični toplinski kapacitet.

- Smanjenjem veličine, broj površinskih atoma raste, što dovodi do povećanja specifičnog toplinskog kapaciteta zbog dodatnih vibracijskih modova koji ne postoje u bulk materijalima. Te promjene uzrokuju da keramičke nanočestice pokazuju povećan toplinski kapacitet u usporedbi s bulk materijalom, osobito na niskim temperaturama.
- Fotoni u keramičkim materijalima imaju visoke frekvencije zbog jakih međuatomskih veza. Smanjenjem veličine dolazi do promjene frekvencije, što rezultira promjenama u načinu pohranjivanja toplinske energije.

Nanotehnologija koristi ove jedinstvene toplinske osobine za razvoj naprednih materijala koji mogu funkcionirati u ekstremnim uvjetima, kao i za optimizaciju uređaja poput termoelektričnih generatora.

Ukratko, toplinski kapacitet nanočestica, kako metalnih tako i keramičkih, nije isti kao i kod većih uzoraka materijala. Metalne nanočestice imaju promijenjeni toplinski kapacitet zbog povećanog broja površinskih atoma koji imaju drugačija svojstva od unutarnjih atoma. Toplinski kapacitet keramičkih nanočestica se mijenja zbog promjena u vibracijama kristalne rešetke i povećane specifične površine.

3.1.3. Toplinska provodnost metalnih i keramičkih nanočestica

Toplinska provodnost je svojstvo materijala koji opisuje sposobnost prijenosa topline kroz materijal. Kada se materijal smanjuje na nanoskalne dimenzije, njihova toplinska provodnost može se značajno promijeniti u odnosu na bulk materijale.

Toplinska provodnost metalnih nanočestica:

- U metalima, toplinska provodnost je određena prijenosom energije putem slobodnih elektrona. Kod bulk metala, slobodni elektroni mogu lako prolaziti kroz kristalnu rešetku, prenoseći toplinu vrlo učinkovito.
- Kada se metal smanji na nanoskalne dimenzije, toplinska provodnost opada. Razlog tome je što se slobodni elektroni sve više sudaraju s površinskim atomima, što uzrokuje raspršenje i smanjuje učinkovitost prijenosa topline. Raspršenje je izraženije kod manjih čestica, što dovodi do smanjenja toplinske provodnosti u usporedbi s bulk materijalima.

Toplinska provodnost keramičkih nanočestica:

- Kod keramičkih materijala, toplinska provodnost je određena prijenosom energije putem fotona. Keramika zbog svoje kristalne strukture i jakih međuatomskih veza, ima nižu toplinsku provodnost od metala.
- Kada se keramika smanji na nanoskalu, dolazi do povećanog raspršenja fotona na granicama nanočestica. Taj proces smanjuje učinkovitost prijenosa topline, što smanjuje toplinsku provodnost keramičkih nanočestica u odnosu na bulk keramiku.
- Struktura kristalne rešetke u nanočesticama može se poremetiti, što dodatno povećava raspršenje fotona i smanjuje toplinsku provodnost.

3.2. Mehanička svojstva metalnih i keramičkih nanočestica

Mehanička svojstva materijala opisuju način na koji materijal reagira na primijenjene sile. Ključna su za razumijevanje kako će se materijal ponašati pod različitim uvjetima, kao što su tvrdoća, elastičnost, duktilnost i krhkost, a njihovo ponašanje može značajno varirati u usporedbi s bulk materijalima zbog specifičnih efekata na nanoskali [12].

3.2.1. Mehanička svojstva metalnih nanočestica

- Tvrdoća: metalne nanočestice često pokazuju znatno povećanu tvrdoću u usporedbi s bulk materijalima. Razlog je nekoliko čimbenika, uključujući smanjenje veličine zrna, što dovodi do povećanja otpornosti na deformaciju. Efekt smanjenja veličine zrna u metalima poznat je kao Hall-Petchov efekt ili odnos, prema kojem manja zrna dovode do veće tvrdoće i čvrstoće. Na nanoskali, velik udio atoma nalazi se na površini, koji doprinose povećanju tvrdoće što povećava njihovu otpornost na kretanje ili deformaciju.
- Čvrstoća: metalne nanočestice pokazuju povećanu čvrstoću u usporedbi s njihovim bulk materijalima. Ta čvrstoća je rezultat kombinacije visokog omjera površine i volumena, smanjenja veličine zrna, te povećane homogenosti strukture zbog manjeg broja defekata. Dislokacije koje su glavni mehanizam plastične deformacije u bulk metalima, manje su prisutne odnosno manje aktivne u metalnim nanočesticama. Kao rezultat toga, nanočestice pokazuju veću otpornost na plastičnu deformaciju, što doprinosi njihovoj ukupnoj čvrstoći.
- Elastičnost: opisuje sposobnost metalnih nanočestica da se deformiraju pod primijenjenim naprezanjem i vrate u prvobitni oblik kada se naprezanje ukloni. Na nanoskali, metalne nanočestice mogu pokazivati povećanu elastičnost, što je rezultat

smanjenja defekata u kristalnoj rešetki i visoke homogenosti materijala. Yangov modul elastičnosti koji je mjera krutosti, povećava se kod metalnih nanočestica. Ovaj porast krutosti znači da nanočestice mogu izdržati veća naprezanja prije nego što se počnu deformirati.

- **Duktilnost:** sposobnost materijala da se plastično deformira bez pucanja, često se smanjuje u metalnim nanočesticama. Na nanoskali, smanjena prisutnost dislokacija i povećana krutost čine nanočestice sklonijima lomu pod velikim naprezanjima, što smanjuje njihovu ukupnu duktilnost. Metalne nanočestice mogu postati krhkije nego njihovi bulk materijali zbog ograničene sposobnosti za plastičnu deformaciju.
- **Naprezanje i deformacija:** metalne čestice mogu podnijeti veća naprezanja bez deformacije u usporedbi s bulk materijalima. Povećanje otpornosti na naprezanje rezultat je njihove visoke površinske energije i homogenije kristalne strukture. Elastična deformacija je sposobnost nanočestica da se deformiraju pod naprezanjem i vrate u prvobitni oblik nakon uklanjanja naprezanja. Metalne nanočestice pokazuju povećanu elastičnu deformaciju zbog smanjene veličine zrna i visoke krutosti, a smanjenu sposobnost za plastičnu deformaciju zbog manjeg broja dislokacija i veće krutosti. Umjesto da se deformiraju plastično, nanočestice se mogu lomiti kada se primijene prevelika naprezanja.

3.2.2. Mehanička svojstva keramičkih nanočestica

Mehanička svojstva keramičkih nanočestica razlikuju se od svojstava bulk keramičkih materijala zbog specifičnih efekata vezanih uz veličinu, površinsku energiju i mikrostrukturu na nanoskali.

- **Tvrdoća:** keramički materijali su poznati po svojoj visokoj tvrdoći, koja se povećava na nanoskali. Nanočestice poput silicijevog karbida ili aluminijevog oksida zadržavaju svoju izuzetnu tvrdoću, što ih čini otpornima na trošenje i grebanje. Manja zrna ograničavaju kretanje dislokacija, koje su glavni mehanizam plastične deformacije, što rezultira povećanjem tvrdoće.
- **Čvrstoća:** smanjenje veličine zrna u keramičkim materijalima obično dovodi do povećanja čvrstoće. Keramičke nanočestice često pokazuju veću čvrstoću od svojih bulk

materijala, zbog manje prisutnosti pukotina ili šupljina koje oslabljuju materijal, ali i zbog više granica zrna po jedinici volumena, što povećava otpornost na lomljenje.

- **Elastičnost:** keramički materijali imaju visok modul elastičnosti, što znači da su vrlo kruti i otporni na elastičnu deformaciju.
- **Krhkost:** keramičke nanočestice će se lomiti bez značajne plastične deformacije kada se preskoči njihova granica čvrstoće. Krhkost je rezultat jake ionske ili kovalentne veze u keramici, što ograničava kretanje dislokacija i druge mehanizme plastične deformacije.
- **Rastezljivost i plastičnost:** rastezljivost, odnosno sposobnost materijala da se deformira pod zateznim naprezanjima, gotovo je nepostojeća u keramičkim nanočesticama, koje su vrlo krhke i neće se značajno plastično deformirati prije loma. Keramički materijali ne mogu oblikovati dislokacije ili druge defekte koji bi omogućili plastičnu deformaciju. Lome se kada su izloženi velikim naprezanjima.
- **Otpornost na trošenje:** zbog tvrdoće i krutosti, keramičke nanočestice pokazuju visoku otpornost na trošenje. Otpornost na trošenje može biti poboljšana zbog povećane homogenosti strukture i smanjenja defekata koji bi inače ubrzali proces trošenja.

3.2.3. Čvrstoća nanomaterijala, Hall-Petch efekt, metalnih i keramičkih nanočestica

3.2.4. Čvrstoća metalnih nanočestica

Čvrstoća nanomaterijala, posebno metalnih nanočestica, poboljšava se s pomoću Hall-Petchova efekta. Efekt opisuje odnos između veličine zrna materijala i njegove čvrstoće, pri čemu smanjenje veličine zrna dovodi do povećanja čvrstoće.

U metalnim nanočesticama, veličina zrna može se smanjiti do nanometarskog raspona. Na toj razini, materijal može imati izuzetno mali broj kristalnih zrna, ili čak biti jedinstveno zrnce, što znači da je cijela čestica monokristal.

Smanjenjem veličine zrna na nanoskali, broj granica zrna se značajno povećava što rezultira povećanom otpornosti na kretanje dislokacija, odnosno povećanjem čvrstoće.

Iako smanjenje veličine zrna povećava čvrstoću, postoji granica ispod koje Hall-Petchov efekt ne vrijedi. Kada veličina zrna postane vrlo mala, obično ispod 10-20 nm, dolazi do suprotnog efekta, odnosno previše granica zrna može olakšati kretanje dislokacija kroz mehanizam klizanja granica zrna, što rezultira smanjenjem čvrstoće.

Na nanoskali metalne nanočestice pokazuju povećanu otpornost na plastičnu deformaciju zbog Hall-Petchovog efekta. To znači da su nanočestice manje sklone deformaciji pod opterećenjem. Iako Hall-Petchov efekt povećava čvrstoću, može također i smanjiti duktilnost materijala, jer je smanjena mogućnost kretanja dislokacija.

3.2.4.1. Čvrstoća keramičkih nanočestica

Hall-Petchov efekt u keramici rezultira povećanjem čvrstoće materijala jer manja zrna znače više granica zrna, što stvara veću otpornost na pojavu i širenje pukotina. Keramički materijali su općenito krhki, što znači da se lome bez značajne plastične deformacije. Hall-Petchov efekt u keramičkim nanočesticama povećava čvrstoću i otpornost na pucanje, ali ne utječe na njihovu krhkost. Zbog jake ionske ili kovalentne veze, dislokacije se teško formiraju i kreću, pa se energija koncentrira na granicama zrna, što dovodi do pucanja prije plastične deformacije.

Kada je veličina zrna manja od određene kritične vrijednosti, obično ispod 10-20 nm, granice zrna postaju područja koncentracije naprezanja, što olakšava klizanje granica zrna i smanjuje čvrstoću. Granice zrna mogu postati izvor loma ako su previše sitne ili ako imaju nehomogenu strukturu. Više granica zrna može pomoći u sprječavanju širenja dislokacija, istovremeno mogu stvoriti uvjete za iniciranje mikropukotina.

3.3. Kemijska svojstva metalnih i keramičkih nanočestica

3.3.1. Brzina otapanja nanočestica

3.3.2. Brzina otapanja metalnih nanočestica

Brzina otapanja metalnih nanočestica odnosi se na to koliko brzo se metalne nanočestice otapaju u otopini, najčešće u vodenom mediju, te pretvaraju u svoje ionske ili molekularne komponente. Brzina otapanja metalnih nanočestica značajno je različita od brzine otapanja njihovih bulk materijala zbog specifičnih svojstava na nanoskali.

Faktori koji utječu na brzinu otapanja metalnih nanočestica:

- Veličina i specifična površina: metalne nanočestice imaju veću specifičnu površinu u odnosu na bulk materijale. Kako se veličina čestica smanjuje, broj površinskih atoma koji su u kontaktu s otopinom povećava se eksponencijalno. Povećana površinska energija dovodi do ubrzanja procesa otapanja jer više atoma ili iona dolazi u kontakt s otapalom. Također, imaju veću površinsku energiju zbog povećanog broja površinskih atoma s nezasićenim vezama, što doprinosi brzom otapanju jer površinski atomi teže smanjenju svoje energije putem otapanja.
- Kemijski sastav i struktura: brzina otapanja ovisi o vrsti metala. Plemeniti metali poput zlata i platine imaju nižu sklonost prema otapanju zbog svoje kemijske inertnosti, dok metali poput srebra, bakra ili cinka pokazuju brže otapanje. Struktura metalnih nanočestica također utječe na brzinu otapanja.
- Okolišni uvjeti: u kiseljoj otopini, mnogi metali se brže otapaju zbog povećane koncentracije protona koji potiču otapanje. Povećanje temperature ubrzava brzinu otapanja zbog povećane kinetičke energije molekula.

3.3.3. *Brzina otapanja keramičkih nanočestica*

Keramičke nanočestice koje su obično anorganski materijali s ionskim ili kovalentnim vezama imaju različite karakteristike otapanja u usporedbi s metalnim nanočesticama. Ovi materijali su kemijski inertni i vrlo otporni na otapanje, ali određeni uvjeti mogu ubrzati taj proces.

Faktori koji utječu na brzinu otapanja keramičkih nanočestica:

- Kemijski sastav i struktura: keramičke nanočestice vrlo su stabilne zbog snažnih ionskih ili kovalentnih veza. Kemijska stabilnost znači da se otapanje odvija sporo u većini uvjeta. Struktura keramičkih nanočestica utječe na brzinu otapanja, odnosno amorfne faze keramike brže se otapaju u vodi u usporedbi s kristalnim fazama, zbog većeg broja defekata i manje gustoće atoma.
- Veličina i specifična površina: smanjenje veličine keramičkih nanočestica povećava njihovu specifičnu površinu, što ubrzava brzinu otapanja. Nanočestice imaju veću površinsku energiju u odnosu na bulk materijale, što doprinosi bržem otapanju, jer površinski atomi teže smanjenju svoje energije kroz interakciju s otapalom.

- Okolišni uvjeti: keramički materijali su stabilniji u neutralnim uvjetima, ali se brže otapaju u jako kiselim otopinama. Povećanje temperature ubrzava otapanje jer povećava kinetičku energiju molekula, što omogućuje bržu kemijsku reakciju i otapanje nanočestica. Prisustvo određenih iona u otopini može utjecati na otapanje keramičkih nanočestica.

3.3.4. *Reaktivnost nanočestica*

3.3.5. *Reaktivnost metalnih nanočestica*

Reaktivnost metalnih nanočestica odnosi se na njihovu sposobnost da sudjeluju u kemijskim reakcijama s okolišnim molekulama ili ionima. Znatno je veća u usporedbi s bulk materijalima zbog specifičnih svojstava nanočestica, kao što su povećana specifična površina, promijenjena elektronska struktura, te visoka površinska energija.

Faktori koji utječu na reaktivnost metalnih nanočestica:

- Veličina i specifična površina: zbog većeg broja atoma ili molekula koji su izloženi okolišu, povećava se površinska energija i time reaktivnost, odnosno više izloženih atoma omogućava lakšu i bržu interakciju s reaktivnim molekulama u okolini, poput vode, kisika, kiselina.
- Elektronska struktura: elektronska struktura metala razlikuje se od bulk materijala zbog kvantnih efekata. Povećana površinska energija doprinosi reaktivnosti.
- Okolišni uvjeti: reaktivnost metalnih nanočestica mijenja se ovisno o uvjetima u okolišu, poput pH vrijednosti, temperature, te prisutnih specifičnih reaktanata.

3.3.6. *Reaktivnost keramičkih nanočestica*

Keramički materijali obično su anorganski spojevi s jakim ionskim ili kovalentnim vezama, no kada se smanje na nanoskalu, njihova reaktivnost mijenja se zbog povećane specifične površine.

Faktori koji utječu na reaktivnost keramičkih nanočestica:

- Veličina i specifična površina: budući da imaju veći omjer površine i volumena znači da je veći broj atoma ili molekula na površini izložen okolišu, što povećava reaktivnost.

- Kemijski sastav i kristalna struktura: Prisustvo praznina ili međuprostornih atoma u kristalnoj strukturi povećava njihovu reaktivnost.
- Okolišni uvjeti: više temperature, te kisele ili bazične otopine povećavaju reaktivnost.

3.3.7. *Korozijska svojstva nanomaterijala*

Metalne i keramičke nanočestice, iako izložene različitim vrstama korozije, pokazuju poboljšana svojstva otpornosti zbog svoje nanostrukture.

Metalne nanočestice reaktivnije su od svojih bulk materijala, odnosno sklonije korodiranju jer su izloženi većoj površini koja može reagirati s okolišnim molekulama, poput kisika ili vlage. Kako bi se spriječila ili usporila korozija metalnih nanočestica koriste se stabilizatori ili zaštitni premazi. Stabilizatori mogu biti kemijski spojevi ili atomi koji se vežu na površinu nanočestica i stvaraju zaštitni sloj, čime se smanjuje reaktivnost i povećava korozijska otpornost. Npr. nanočestice zlata ili platine mogu biti stabilizirane organskim molekulama koje sprječavaju kontakt s agresivnim okolišnim tvarima. Nanostrukturirane slitine također pokazuju otpornost na koroziju. Proces pripreme ovih slitina uključuje mljevenje metala do nanočestica i dodavanje disperzanata koji sprečavaju ravnomjernu raspodjelu elemenata. Nanostrukturirane slitine imaju specifičnu mikrostrukturu s visokim udjelom granica zrna, što povećava otpornost na korozijske procese, posebno pri visokim temperaturama.

Keramičke nanočestice prirodno su otpornije na koroziju od metalnih zbog svoje kemijske inertnosti. Obično stvaraju zaštitne oksidne slojeve na svojoj površini koji sprječavaju daljnju oksidaciju i time povećavaju njihovu dugotrajnost i otpornost na koroziju. U uvjetima visoke temperature, keramičke nanočestice mogu pokazati dodatnu otpornost na oksidaciju. Npr. nanočestice cirkonijevog oksida formiraju stabilan oksidni sloj koji štiti unutrašnjost materijala od agresivnog okoliša, čime se dodatno smanjuje mogućnost korozije.

Upotreba nanotehnologije za zaštitu materijala od korozije kroz nanošenje tankih filmova i premaza predstavlja napredak u očuvanju dugotrajnosti i kvalitete materijala. Bilo da se radi o metalnim ili keramičkim nanočesticama, zaštitni slojevi koji se formiraju na površinama pružaju učinkovitu barijeru protiv korozije, što rezultira povećanom otpornošću na korozivne procese i poboljšanom trajnošću materijala u različitim okolišnim uvjetima.

3.3.8. Katalitička svojstva nanomaterijala

Katalitička svojstva nanomaterijala, kako metalnih tako i keramičkih nanočestica imaju ključnu ulogu u mnogim industrijskim procesima, posebno u proizvodnji kemikalija, zaštiti okoliša i razvoju obnovljivih izvora energije. Katalizatori su tvari koje smanjuju energiju aktivacije potrebnu za kemijsku reakciju, ubrzavajući tako njezin tijek. Nanočestice, zbog svojih jedinstvenih svojstava djeluju kao učinkoviti katalizatori.

Katalitička svojstva metalnih i keramičkih nanočestica rezultat su njihove povećane specifične površine, promjena u elektronskoj strukturi i prisutnosti aktivnih mjesta koja omogućuju efikasnije kemijske reakcije. Dok metalne nanočestice koriste svoje elektronske i površinske osobine za ubrzanje reakcija, keramičke nanočestice koriste se zbog svoje stabilnosti, a često i u kombinaciji s metalima, za postizanje optimalnih katalitičkih performansi.

Osim veličine, oblik nanočestica značajno utječe na katalitičku aktivnost. Nanočestice koje imaju više bridova i kutova, odnosno složeniju geometriju, pokazuju veću reaktivnost jer ti dijelovi strukture imaju atome s povišenom energijom. Parametar važan za djelotvornost katalizatora je površinski kontakt između katalizatora i reaktanata. U heterogenoj katalizi, proces se odvija na površini katalizatora, stoga je bitno da reaktanti mogu ostvariti kontakt s nanočesticama katalizatora.

Nanočestice, zbog svoje male veličine, imaju veću površinu, što omogućuje bolje iskorištavanje katalizatora, odnosno upotrebu manjeg volumena katalizatora za postizanje iste ili čak veće učinkovitosti u katalitičkim reakcijama, što je važno kada su katalizatori skupi.

3.3.9. Toksičnost nanočestica

Toksičnost nanočestica, uključujući metalne i keramičke, kompleksna je tema koja zahtijeva detaljno razumijevanje interakcija između nanočestica i bioloških sustava.

Nanočestice mogu ući u organizam na različite načine, poput inhalacije, gutanja ili apsorpcije kroz kožu. Nakon ulaska u tijelo, mogu prodrijeti kroz stanične membrane i stupiti u interakciju s biomolekulama kao što su proteini, lipidi i DNA. Ove interakcije mogu promijeniti biološke funkcije i izazvati neželjene reakcije.

Metalne nanočestice, često uzrokuju oksidativni stres, koji može oštetiti stanice i tkiva. Keramičke nanočestice, iako manje reaktivne od metalnih, također mogu izazvati biološke učinke, poput mehaničke iritacije tkiva ili u nekim slučajevima izazvati upalne procese zbog sposobnosti da se talože u plućima ili drugim organima.

Interakcije s nanočesticama mogu utjecati na stanični metabolizam, uzrokujući promjene u sintezi proteina ili peptida, što dovodi do disfunkcije stanica, uključujući neurodegenerativne bolesti poput Parkinsonove ili Alzheimerove bolesti [12].

3.3.10. Baktericidnost nanočestica

Baktericidnost, odnosno sposobnost nanočestica da uništavaju bakterije, jedno je od najvažnijih svojstava koje je dovelo do široke primjene ovih materijala u medicini i industriji. Metalne nanočestice, posebno nanočestice srebra, pokazale su izuzetno učinkovita antibakterijska svojstva zbog svoje sposobnosti da spriječe rast i razmnožavanje bakterija. Ovo svojstvo čini ih idealnim za upotrebu u raznim medicinskim proizvodima, kao što su flasteri, zavoji, masti za opekotine itd. [12]. Srebro djeluje tako da oslobađa srebrne ione koji mogu prodrijeti u bakterijske stanice, gdje izazivaju oksidativni stres, oštećuju stanične membrane i ometaju funkciju DNA. Po svojim antimikrobnim svojstvima poznato je još od davnina, ali u obliku nanočestica njegova učinkovitost je značajno poboljšana.

Iako su metalne nanočestice kao što su srebro i bakar najpoznatije po svojim baktericidnim svojstvima, keramičke nanočestice također imaju važnu ulogu u borbi protiv bakterija. Npr., nanočestice titanovog dioksida koriste se zbog svoje sposobnosti da pod djelovanjem UV svjetla generiraju reaktivne kisikove veze koje su sposobne uništavati bakterije i druge mikroorganizme. Keramičke nanočestice poput cinkovog oksida imaju antibakterijska svojstva i koriste se u raznim kozmetičkim i farmaceutskim proizvodima.

3.3.11. Biokompatibilni materijali

Biokompatibilni materijali ne izazivaju štetne reakcije u tijelu i mogu se uspješno koristiti u različitim medicinskim primjenama poput medicinskih implantata, proteza i sustava za dostavu lijekova. Metalne i keramičke nanočestice posebno su važne u ovom kontekstu zbog svojih jedinstvenih svojstava koja im omogućuju poboljšanje funkcionalnosti i sigurnosti ovih materijala.

Metalne nanočestice često se koriste zbog visoke biokompatibilnosti. Npr., titan je poznat po sposobnosti da se integrira s koštanim tkivom bez izazivanja upalnih reakcija. Metalne nanočestice dodatno poboljšavaju sposobnost implantata da se vežu za kost, što rezultira stabilnijim i dugotrajnijim implantatima. Metalne nanočestice, poput srebra koriste se zbog svojih antimikrobnih svojstava, sprječavajući infekcije na mjestu implantacije. Zlato u obliku nanočestica koristi se u preciznoj terapiji raka, gdje ove nanočestice pomažu u ciljanoj isporuci lijekova direktno u tumorske stanice, minimizirajući štetu na zdravom tkivu. Metalni implantati premazuju se tankim slojevima ili nanoporoznim filmovima kako bi se poboljšala otpornost na koroziju i trošenje, kao i biokompatibilnost.

Keramičke nanočestice, poput hidroksiapatita i aluminijevog oksida, imaju ključnu ulogu u razvoju biokompatibilnih materijala. Hidroksiapatit je kemijski i strukturno sličan prirodnoj kosti, što ga čini idealnim za upotrebu u koštanim implantatima. Keramičke nanočestice poput silicijevog dioksida koriste se za kontrolirano otpuštanje lijekova, osiguravajući stabilnu koncentraciju terapije u tijelu tijekom duljeg vremena. Također, mogu se koristiti za stvaranje premazanih slojeva na metalnim implantatima koji poboljšavaju vezivanje s kostima i pružaju dodatnu zaštitu od mehaničkog trošenja. Keramičke prevlake pružaju otpornost na kemijsku koroziju, što je važno za implantate koji su izloženi tjelesnim tekućinama. Ovi materijali omogućuju dugotrajnu stabilnost i smanjuju rizik od odbacivanja implantata, čime se povećava uspješnost kirurških zahvata, te produžuje vijek trajanja implantata.

3.3.12. Utjecaj nanočestica na okoliš

Nanočestice, zbog svoje male veličine i visokih reaktivnih svojstava, značajno utječu na okoliš. Iako su prisutne u relativno malim količinama, njihova sposobnost interakcije s različitim kemijskim spojevima i biološkim organizmima u okolišu čini ih važnim predmetom istraživanja [12].

Metalne nanočestice, često se koriste u raznim industrijskim procesima i proizvodima, ali mogu dospjeti u okoliš putem otpada, emisija ili trošenja proizvoda. Kada dospiju u okoliš, ove nanočestice mogu stupiti u interakciju s različitim kemijskim spojevima u tlu, vodi i zraku, što može rezultirati kompleksnim kemijskim procesima. Npr., srebrne nanočestice poznate po svojoj antimikrobnoj aktivnosti, mogu imati posljedice po ekosustave. Također mogu apsorbirati ili vezati druge kontaminante, što povećava njihovu mobilnost u okolišu.

Spomenute nanočestice mogu biti prenesene na velike udaljenosti putem vode ili zraka, čime potencijalno šire onečišćenje na šire područje. Promjene u okolišnim uvjetima, poput promjena pH ili prisutnosti drugih kemikalija, uzrokuju oslobađanje adsorbiranih tvari s površine nanočestica, što može dovesti do lokalnog povećanja toksičnosti.

Keramičke nanočestice, često se koriste u industrijskim primjenama zbog svoje kemijske inertnosti i otpornosti na trošenje. Kada ove nanočestice dospiju u okoliš, njihova velika specifična površina može omogućiti interakcije s raznim onečišćivačima, što utječe na kemijske procese u okolišu. Iako se keramičke nanočestice općenito smatraju manje toksičnima u odnosu na metalne, njihova dugotrajna prisutnost u okolišu može dovesti do nakupljanja i potencijalnih ekoloških rizika.

4. Nanostrukturirani materijali – metalne i keramičke nanočestice

Nanočestice se sve više koriste kao sastojci u proizvodnji kompozitnih materijala, gdje djeluju kao punila i ojačala. Zbog svoje male veličine i velike specifične površine, nanočestice omogućuju bolju interakciju s drugim komponentama kompozita, što značajno poboljšava ukupna svojstva materijala, odnosno mogu povećati mehaničku čvrstoću, otpornost na udarce, toplinsku stabilnost, te kemijsku i korozivnu otpornost kompozitnog materijala. Kompoziti obogaćeni nanočesticama također mogu imati bolja električna svojstva, kao i povećanu otpornost na UV zračenje. Dodavanjem nanočestica zlata i srebra, poboljšava se električna vodljivost i optička svojstva kompozita. Keramičke nanočestice, poput amorfne silike koriste se u kompozitima, posebno u gumama i polimernim materijalima, gdje poboljšavaju njihovu mehaničku čvrstoću, otpornost na trošenje i sposobnost apsorpcije energije [12].

Nanočestice igraju ključnu ulogu u poboljšanju mehaničkih svojstava kompozita, posebno u primjenama gdje je potrebna visoka otpornost na trošenje, UV zaštita ili specifična električna svojstva. Nanočestice cinkovog oksida koriste se za UV zaštitu u kremama za sunčanje, dok se titanijev dioksid koristi kao fotokatalizator za prevenciju magljenja na staklima. Nanočestice željeznog oksida služe kao superparamagnetski kontrastni agensi u medicinskoj dijagnostici, a nanočestice aluminijske, cirkonijske i itrijske koriste se zbog svojih sposobnosti da djeluju kao katalizatori. Nanočestice silicijne i nitridne koriste se u proizvodnji keramičkih materijala otpornih na visoke temperature i abraziju. Za dobivanje metalnih i keramičkih nanočestica koriste se različite metode, uključujući mehaničke i kemijske postupke. Mehaničke metode omogućuju proizvodnju nanočestica s precizno kontroliranim svojstvima. Fizikalne metode taloženja iz plinovite faze, kao što su laserska ablacija i elektro eksplozija, omogućuju proizvodnju visoko čistih i homogenih nanočestica.

U mehanokemijskim procesima, mljevenje se koristi ne samo za smanjenje veličine čestica, već i za poticanje kemijskih reakcija između različitih prekursora, poput oksida, sulfida i klorida. Tijekom mljevenja, intenzivni sudari između čestica stvaraju dovoljno energije za pokretanje kemijskih promjena, rezultirajući stvaranje novih materijala. Ovaj proces zahtijeva preciznu kontrolu uvjeta, kao što su trajanje mljevenja, temperatura i omjer reagensa, kako bi se postigla željena svojstva konačnog proizvoda. Čest problem kod ovih metoda je aglomeracija nanočestica, što znači da se male čestice ponovno spajaju u veće nakupine, smanjujući njihovu korisnost.

Kondenzacija iz plinovite faze složenija je i skuplja metoda, ali omogućuje proizvodnju visokokvalitetnih nanočestica s kontroliranom veličinom i oblikom. Proces uključuje stvaranje nanočestica iz prekursora koji prolaze kroz vruću plinovitu fazu, gdje se formiraju sitne čestice koje se zatim hlade u inertnom plinu i prenose izvan reaktora. Proizvodnja omogućuje proizvodnju prašaka s visokom čvrstoćom i homogenosti, ali zahtijeva dodatne korake za sprečavanje aglomeracije. Prednosti metode su visoka čistoća proizvoda i precizna kontrola nad svojstvima čestica, dok je glavni nedostatak energetska neučinkovitost. Sol-gel proces je metoda koja je prikladna za stvaranje tankih filmova i prevlaka. U ovom procesu, sol se nanosi na supstrat gdje dolazi do kemijskih reakcija koje formiraju gel, a potom se sušenjem dobiva čvrsti materijal. Proces se često koristi zbog svoje sposobnosti da proizvodi materijale s visokom homogenosti i čistoćom pri relativno niskim temperaturama.

4.1. Metalne nanočestice

4.1.1. Nanočestice zlata

Dobivanje zlatnih nanočestica vrlo je slično procesu proizvodnje srebrnih nanočestica. U procesu se obično koristi kloroaurična kiselina kao početni materijal, uz dodatak reducensa i stabilizatora koji omogućuju kontrolu veličine i stabilnost nanočestica. Osim ovog klasičnog postupka, za pripremu zlatnih nanočestica mogu se koristiti i druge metode, poput laserske ablacije. Zlatne nanočestice imaju široku primjenu u medicini, posebno dijagnostičkim i terapijskim postupcima. Njihova glavna uloga u dijagnostici je identificiranje specifičnih molekula ili stanica što omogućuje precizno praćenje bolesti ili reakcija na terapiju. Zbog sposobnosti da vežu određene molekule, nanočestice zlata se koriste kao markeri koji mogu učiniti ciljne stanice vidljivijima pod mikroskopom ili u sklopu različitih dijagnostičkih uređaja.

U biokemijskim testovima, zlatne nanočestice povezane su s antitijelima koja prepoznaju specifične antigene - molekule koje su često prisutne na površini stanica povezanih s bolestima. Ovaj kompleks antigen – antitijelo omogućuje istraživačima da precizno detektiraju prisutnost određenih bolesti u uzorcima. Npr., ako se nanočestice zlata vežu na antigene prisutne na tumorskim stanicama, to omogućuje lakše i preciznije otkrivanje i potencijalno uklanjanje tih stanica. Istražuje se primjena zlatnih nanočestica u terapiji, posebno u liječenju tumora, gdje se nanočestice zlata mogu koristiti za ciljanje i uništavanje tumorskih stanica, čime se smanjuje potreba za agresivnijim oblicima liječenja.

Proces fototermalne terapije tumorskih stanica uz pomoć zlatnih nanočestica funkcionira tako da se zlatni nanoštapići, koji su obloženi antitijelima, selektivno vežu za tumorske stanice putem specifične interakcije antigen-antitijelo. Jednom kada se vežu za stanice, nanoštapići koriste svoj izduženi oblik kako bi pomaknuli valnu duljinu rezonancije u područje infracrvenog svjetla. Kada se primijeni infracrveno zračenje koje lako prodire kroz kožu i meka tkiva bez oštećenja, nanoštapići apsorbiraju energiju i zagrijavaju se. Zagrijavanje uzrokuje uništavanje tumorskih stanica na koje su vezani, dok okolno tkivo ostaje netaknuto.

4.1.2. Nanočestice srebra

Nanočestice srebra su među najraširenijim metalnim nanočesticama zbog svojih jedinstvenih svojstava, kao što su antibakterijska, optička i katalitička svojstva. Njihova sposobnost da uništavaju bakterije čini ih vrlo korisnim u raznim industrijama. Npr. često se koriste u proizvodima poput katalizatora, senzora, solarnih ćelija, te kao antibakterijska sredstva. Jedan od glavnih mehanizama kroz koji nanočestice srebra djeluju je kataliziranje stvaranja reaktivnih kisikovih vrsta koji oštećuju bakterijske stanice, čime se sprječava njihov rast i razmnožavanje. Zbog ovih svojstava, nanočestice srebra dodaju se raznim proizvodima koji su namijenjeni za borbu protiv bakterija. Postoji više od 200 različitih proizvoda koji sadrže nanočestice srebra, uključujući medicinske proizvode koji se koriste za prevenciju infekcija i liječenje rana. Također, koriste se u proizvodnji kućanskih aparata poput perilice rublja, hladnjacima te u raznim potrošačkim proizvodima poput odjeće, obuće i dječjih igračaka. Primjenu nalaze i u građevinarstvu, poljoprivredi, te drugim industrijama. Nanočestice srebra najčešće se proizvode postupcima kao što su PVD ili kemijskim procesima redukcije srebrovih soli uz prisutnost stabilizatora. Ovi postupci omogućuju kontroliranu proizvodnju nanočestica s optimalnim svojstvima za njihovu specifičnu primjenu.

4.2. Keramičke nanočestice

4.2.1. Nanomaziva

Nanomaziva imaju ključnu ulogu u smanjenju trenja između pokretnih dijelova strojeva, čime se povećava učinkovitost i produžuje životni vijek stroja.

U automobilima i strojevima, korištenje ogromnih količina motornih ulja predstavlja ekološki problem, pa bi rješenje bilo razviti maziva koja nikada ne treba zamijeniti. Iako tehnologija još nije došla do te točke, pojavljivanje nanomaziva produžuje trajnost maziva.

U odnosu na konvencionalna maziva, znatno smanjuju trenje i trošenje, posebno pod velikim opterećenjima. To je zbog njihove fine strukture i velikih specifičnih površina koje djeluju kao vrlo sitni kuglični ležajevi. Osim toga, imaju dodatne prednosti kao što su otpornost na visoke temperature, svojstvo podmazivanja te postojanost zahvaljujući njihovoj anorganskoj prirodi. Nanomaziva pomažu u smanjenju troškova održavanja i skraćuju vremena potrebnog za popravke. Nanomaziva poput volfram i molibden disulfida koriste se u transportnoj industriji i industrijskim strojevima te mjernoj opremi.

4.2.2. Cinkov oksid

Nanočestice cinkovog oksida često se koriste u kremama za sunčanje i drugim proizvodima koji pružaju zaštitu od UV zračenja. U klasičnim kremama za sunčanje, čestice su mikrometarske veličine, što uzrokuje raspršenje svjetla i ostavlja bijele tragove na koži. S druge strane, nanočestice cinkovog oksida, koje su veličine oko 30 nm, pružaju jednaku zaštitu od UV zračenja, ali zbog svoje male veličine ne raspršuju vidljivo svjetlo. To čini kremu proziranom i ne ostavlja vidljive tragove nakon nanošenja. Koriste se i kao UV zaštita u polimerima i staklenim materijalima. Tanki sloj cinkovog oksida na površini materijal ne narušava njegovu prozirnost zbog svoje male veličine. To je korisno za proizvode koji se prodaju u prozirnoj ambalaži, jer omogućuje zaštitu sadržaja od štetnog UV zračenja bez narušavanja vizualnog dojma proizvoda. Za farmaceutske, kozmetičke proizvode, a rjeđe i za prehrambene artikle koji su osjetljivi na UV zračenje i mogu se pokvariti ili izgubiti svoju učinkovitost, ova zaštita je ključna.

4.2.3. Cirkonijev oksid

Cirkonijev oksid je atraktivan materijal zbog svoje niske toplinske vodljivosti i velike tvrdoće, te je pogodan za primjenu u visokotemperaturnim okruženjima poput motora i peći. Njegova sposobnost izdržavanja visokih temperatura omogućuje bolju izolaciju i povećava učinkovitost rada motora. Zbog svoje tvrdoće koristi se kao zaštitni premaz za optičke leće i druge površine koje su izložene grebanju i habanju.

U svom čistom obliku ima monoklinsku strukturu na sobnoj temperaturi, ali pri povišenim temperaturama prelazi u tetragonalnu i kubičnu fazu.

Hlađenjem materijala dolazi do povratka u monoklinsku strukturu, što može izazvati naprezanja i pucanje zbog promjene volumena.

Da bi se spriječila ova neželjena transformacija, cirkonijev dioksid se obično stabilizira dodatkom itrijevog oksida, koji omogućuje zadržavanje stabilne kubične faze čak i pri promjenama temperature, što materijal čini otpornijim i pouzdanijim za različite primjene.

4.2.4. Amorfni silicijev oksid

Amorfni silicijev oksid je jedan od najčešće korištenih keramičkih materijala, posebno u obliku nanočestica. Njegova komercijalna proizvodnja započela je još tijekom Prvog svjetskog rata, kada je korišten kao sredstvo za apsorpciju u plinskim maskama.

S vremenom su razvijene nove vrste sintetskog amornog SiO_2 , a uvedene su i dodatne obrade koje su omogućile široku primjenu ovog materijala u različitim industrijama.

Amorfni SiO_2 , najčešće se proizvodi pirogenim postupkom, koji uključuje visokotemperaturnu hidrolizu silicijevog tetraklorida u prisutnosti vodika i kisika u plamenu. Proces rezultira stvaranjem čestica amornog silicijevog oksida koje se zatim hlade u posebno dizajniranom reaktoru. Veličina i specifična površina nastalih čestica može se kontrolirati mijenjanjem uvjeta unutar reaktora, kao što su omjeri plinova, trajanje reakcije i temperatura. Pirogeni SiO_2 je izuzetno čist i ima čestice veličine između 10 i 40 nanometara, sa specifičnom površinom od 50 do $380 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$. Zbog ovih svojstava, koristi se u raznim industrijama, uključujući proizvodnju gume, plastike, silikona te u kozmetici. Također, koristi se kao punilo i ojačalo u proizvodnji ljepila, boja, hrane i kao blagi abraziv.

4.2.5. *Titanijev oksid*

Titanijev oksid je široko primjenjivan, kako u makroskopskoj, tako i u nanoskalnoj formi, zahvaljujući dvama ključnim svojstvima. Prvo svojstvo je njegova sposobnost djelovanja kao fotokatalizator, posebno kada je izložen UV svjetlu. Ovo svojstvo čini titanijev oksid korisnim u procesima pročišćavanja zraka i vode jer može oksidirati i razgraditi organska zagađivala, kao i olakšati procese razgradnje štetnih tvari u okolišu.

Drugo svojstvo je superhidrofilnost koja omogućuje da površine obložene titanijevim oksidom postanu izrazito vodootporne, sprječavajući nakupljanje vode i magljenje stakla. Kombinacijom ovih svojstava stvorene su samočisteće površine koje mogu značajno smanjiti onečišćenje i održavati čistoću bez potrebe za čestim čišćenjem. Primjena TiO_2 nanočestica na staklene površine, omogućuje ovim površinama da postanu fotokatalitički aktivne.

Kada su izložene UV svjetlu, ove površine mogu oksidirati organske onečišćivače, a kiša ili voda zatim lako ispiru razgrađene produkte, ostavljajući površinu čistom. Samočisteće staklo, koje je proizvedeno premazivanjem stakla slojem TiO_2 , dodatno ima svojstvo hidrofobnosti, odnosno voda se ne zadržava na površini stakla, već se brzo slijeva, uklanjajući prašinu i prljavštinu.

Titanijev oksid se može pripremiti u obliku nanocjevčica ili drugih nanostrukture, a koristi se i za proizvodnju kemijskih solarnih ćelija i u procesu hidrofilizacije vode.

4.2.6. *Željezov oksid*

Ferofluidi su tekuće suspenzije superparamagnetičnih čestica željezovog oksida veličine oko nanometara. Ove čestice, najčešće u udjelu od 5 do 10 % volumena, stabiliziraju se u organskim otapalima s pomoću površinskih aktivnih tvari kako bi ostale stabilne i dispergirane u tekućini. Zbog svoje sposobnosti da se brzo magnetiziraju pod utjecajem vanjskog magnetskog polja, ferofluidi se koriste u raznim primjenama, uključujući brtvljenje, motore, tvrde diskove, te u zvučnicima i slušalicama za smanjenje buke.

Superparamagnetske čestice željezovog oksida, koriste se i u medicini kao kontrastno sredstvo za magnetsku rezonanciju (MRI). Ove čestice pomažu u poboljšanju slike tijekom MRI-a promjenom orijentacije spinova protona kada su izložene oscilirajućem magnetskom polju, čime se stvara kontrast na slici. U područjima s visokom gustoćom protona, signal je jači, dok je u područjima s manjom gustoćom protona signal slabiji.

Da bi se poboljšala jasnoća MRI snimaka, superparamagnetske čestice mogu se obložiti različitim tvarima kako bi se povećao kontrast slike, te se omogućuje jasnija vizualizacija tkiva. Nakon intravenozne primjene, ove čestice se nakupljaju u određenim stanicama tijela, omogućujući jasniji kontrast između zdravih i tumorskih stanica. Korištenje ovih poboljšanih kontrast omogućuje ranije otkrivanje tumora. Trenutno se nanokontrasti koriste u dijagnostici tumora jetre, no istraživanja su još uvijek u tijeku kako bi se proširila njihova primjena.

4.3. Nanostrukturirani metalni i keramički materijali

Nanostrukturirani materijali definiraju se kao materijali čiji strukturni elementi, poput zrna, imaju dimenzije u rasponu od 1 do 100 nm, kao što je u samom uvodu rečeno. Postoje dva osnovna načina za proizvodnju nanostrukturiranih metalnih i keramičkih materijala. Prvi način uključuje modificiranje mikrostrukture postojećih makromaterijala na nanoskali, kao što su staklokeramika i metalna stakla. Drugi način uključuje sinteriranje nanočestica kako bi se stvorili nanostrukturirani materijali od makromaterijala. Oba postupka rezultiraju materijalima poboljšanih svojstava, prvenstveno mehaničkih, ponekad fizikalnih i kemijskih, u usporedbi s materijalima koji nisu nanostrukturirani.

4.3.1. Formiranje nanostrukture sinteriranjem

Sinteriranje je postupak u kojem se prah stlači i zatim zagrijava kako bi se smanjila poroznost materijala i postigla veća gustoća. Kada se sinteriranjem obrađuju kristalne ili amorfne nanočestice, moguća su tri ishoda. Prvi je stvaranje makrostrukturiranog materijala, drugi je nastanak strukturno heterogenog materijala s nanokristaliničnim područjima, te treći je dobivanje strukturno homogenog nanostrukturiranog materijala.

Pri izradi makrostrukturiranih materijala s pomoću nanočestica, prednost leži u promjeni uvjeta sinteriranja. Nanočestice omogućuju sinteriranje pri nižim temperaturama i tlakovima, što rezultira energetske uštedama. Brzina difuzije ovisi o temperaturi i veličini površine kroz koju se odvija. Nanočestice omogućuju brže napredovanje difuzije, koja je glavni proces pri sinteriranju, pa se proces može odvijati pri nižim temperaturama, čime se štedi energija.

Kod metalnih prahova, upotreba nanočestica omogućuje smanjenje temperature potrebne za sinteriranje, čak i ispod polovine temperature taljenja metala, što je korisno jer se smanjuje potreba za prethodnom pripremom legure.

Kod keramičkih materijala, nanočestice pomažu u poboljšanju mehaničkih svojstava materijala, ali ne u potpunosti. Keramika, zbog svoje prirode ima lom koji je inverzno proporcionalan dimenziji pukotina, te smanjenje veličine zrna može povećati otpornost na lom. Kada se priprema nanostrukturirani materijal, visoka brzina difuzije može predstavljati izazov jer otežava kontrolu rasta zrna, što je ključno za održavanje stabilizacije nanočestica.

Dodaci tijekom mljevenja i prisutnost inertnih materijala mogu pomoći u kontroliranju ovog procesa. Specifičnost keramičkih materijala je postojanje amorfne faze na granicama zrna koja ubrzava difuziju, što može utjecati na mehanička svojstva materijala.

Strukturno heterogeni makromaterijali s nanokristalnim područjima pokazuju značajna svojstva zahvaljujući prisutnosti zrna druge faze, koja predstavljaju prepreku napretku plastičnih deformacija. Prisutnost zrna druge faze duž granica značajno utječe na mehanička svojstva materijala, stoga je efekt važan u metalurgiji.

4.3.2. Inovativni pravci u razvoju nanostrukturiranih metalnih i keramičkih materijala

Na temelju znanstvenih istraživanja i budućih predviđanja, očekuje se da će se nanostrukturirani materijali razvijati u tri smjera: materijali sa sposobnošću samopopravka (samoobnavljanja), tzv. pametni materijali, te materijali koji ne stare.

Materijali sa sposobnošću samopopravka imaju mogućnost zaustavljanja rasta pukotina i popunjavanja nastalih oštećenja, čime se održava njihov strukturni integritet. Primjer takvog materijala je boja koja može sama popraviti ogrebotine i manja oštećenja.

Pametni materijali su sposobni mijenjati oblik ili boju kao odgovor na vanjske podražaje. Takvi materijali bi mogli biti sastavljeni od nanostrukture koje mijenjaju boju promjenom površinske teksture.

Materijali koji ne stare sadrže nanosenzore koji mogu neprekidno pratiti i popraviti oštećenja čim se pojave, sprječavajući ozbiljnija oštećenja poput širenja pukotina ili povećanja deformacija. Ovi materijali, zbog svoje otpornosti na starenje, uveli bi inovativne metode u građevinarstvu i strojarstvu te bi imali pozitivan utjecaj na okoliš jer bi produžili trajnost materijala i smanjili količinu otpada.

4.4. Nanovlakna od keramike, nanostrukture u slojevima i aerogel materijali

4.4.1. Nanovlakna

Nanovlakna su izrađena od anorganskih materijala poput silicijevog dioksida, titanijevog dioksida, cirkonijevog te aluminijskog oksida. Najčešća upotreba ovih materijala u obliku nanovlakana je u proizvodnji tkanina koje su otporne na mrlje. Nanovlakna koja se vežu na površini tekstila stvaraju zaštitnu barijeru koja sprječava upijanje tekućina. Posebna tekstura površine tekstila uzrokuje oblikovanje kapljica u kuglice, omogućujući im da se kotrljaju s materijala. Ovaj efekt čini tekstil odbijajućim za mrlje i manje sklonim gužvanju.

Nanovlakna se najčešće proizvode postupkom elektropredenja. U ovom procesu, mlaz otopine prekursora se koristi za stvaranje nanovlakana. Vlakna se zatim toplinski obrađuju kako bi se dobio željeni keramički materijal. Nanovlakna ovim postupkom mogu imati promjer od oko 10 nanometara do nekoliko stotina nanometara.

4.4.2. Nanogline

Nanogline koje su sastavljene od slojevitih silikata koriste se u različitim primjenama zbog svoje jedinstvene strukture. Slojevi materijala mogu se kemijskim postupcima obraditi i prilagoditi za disperziju u polimerne matrice, čime se poboljšava njihova kompatibilnost s polimerima i omogućava kontrola orijentacije nanoslojeva unutar polimera. Ova svojstva poboljšavaju barijere na plinove, što ih čini korisnima u proizvodnji auto dijelova i ambalaže za hranu i piće, jer sprječavaju gubitak plinova poput CO₂ i ulazak nepoželjnih plinova poput kisika. Nanogline se koriste i u sustavima za pročišćavanje vode. Njihova struktura omogućava efikasnu filtraciju na nanometarskoj razini, čime se iz vode mogu ukloniti bakterije i paraziti. Prijenosni sustavi za filtraciju, mogu filtrirati čestice do 50 nm, značajno smanjujući troškove pročišćavanja vode, istovremeno povećavajući učinkovitost procesa.

4.4.3. Tanki filmovi i prevlake

Tanki filmovi su slojevi materijala vrlo male debljine, od samo nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara. Slojevi su obično nanokristalni i sastoje se od nekoliko desetaka nanometara debelih slojeva.

Njihova posebnost je u slojevitosti, koja je rezultat višestrukih postupaka nanošenja. Slojevitost filmova doprinosi boljoj adheziji na površine te poboljšava mehanička svojstva površine na koju se nanose. Slojevitost utječe na optička svojstva tankih filmova, posebno ako slojevi imaju različite debljine i indekse loma.

Tanki filmovi mogu imati razne funkcije, poput povećanja otpornosti na trošenje, davanje površinama svojstva kao što su hidrofilnost ili hidrofobnost, te poboljšanja zaštite od UV zračenja. Mogu povećati otpornost na koroziju i utjecati na električna i optička svojstva površina.

Postoji nekoliko metoda za izradu tankih filmova i prevlaka. Među najčešće korištenima su sol-gel metoda, kemijsko taloženje iz plinovite faze i fizikalno taloženje. Sol-gel metoda uključuje pripremu otopine iz organometalnog prekursora koji se zatim nanosi na supstrat metodama poput uranjanja ili rotacije. Debljina sloja ovisi o brzini izvlačenja ili rotacije, a nakon nanošenja slojevi se podvrgavaju toplinskoj obradi kako bi se stvorio amorfni gel i kristalizirao. Kod kemijskog taloženja iz plinovite faze, materijali u plinovitom stanju se talože na hladnijim površinama supstrata, stvarajući tanke filmove kroz proces kondenzacije i kristalizacije. Metode omogućuju stvaranje različitih tankih filmova s jedinstvenim svojstvima za specifične primjene.

4.4.4. Aerogelovi

Izuzetno porozan materijal dobiven sušenjem gela u natkritičnim uvjetima je aerogel. Standardno sušenje gela obično uzrokuje raspad strukture i mrvljenje zbog kapilarnih sila, ali sušenjem u natkritičnim uvjetima izbjegava se taj raspad te se zadržava karakteristična trodimenzionalna struktura gela s finim porama. Aerogel može podnijeti relativno velika tlačna naprezanja, iako je vrlo krhak.

Ističe se izuzetno malom gustoćom i niskom toplinskom vodljivošću, posebno u upotrebi s keramičkim materijalima. Velikim dijelom sastoji se od zraka, koji je loš vodič topline, što aerogelu daje odlična izolacijska svojstva i sprječava prijenos topline konvekcijom.

Zabilježen je u Guinnessovoj knjizi rekorda kao najčvršći materijal najmanje gustoće i najbolji toplinski izolator. Koristi se u različitim naprednim tehnologijama, uključujući svemirska istraživanja.

4.4.5. Premazi

Premazi se nanose u debljim slojevima i na jednostavniji način, često koristeći nanočestice. Najčešće su to boje koje se sastoje od pigmenta, otapala, aditiva, te vezivnog sredstva.

Pigment može biti silikat, oksid itd., koji definira boju i preciznost. Vezivo, nakon isparavanja otapala, povezuje čestice pigmenta s podlogom i međusobno, stvarajući homogen sloj boje. Nanočestice u bojama poboljšavaju njihova svojstva kao što si hidroizolacija i antibakterijska svojstva, povećavaju trajnost i zaštitu materijala od UV zračenja. Pomaže i u očuvanju transparentnosti. Fine čestice čine površinu glatkom, manje podložnom na nečistoće i lakšom za održavanje.

Premazi koji se baziraju na nanotehnologiji pružaju intenzivnije boje i sjaj te povećavaju otpornost na oštećenja poput ljuštenja i ogrebotina. Tzv. pametna boja koristi se u urbanim područjima za pročišćavanje zraka. Ove boje sadrže nanočestice TiO_2 , koje kataliziraju oksidaciju dušičnih oksida i drugih onečišćivača zraka pod UV zračenjem. Aktivirane UV zračenjem, nanočestice TiO_2 kataliziraju proces oksidacije onečišćivača poput dušikovih oksida, čineći ih manje štetnima. Ovaj proces se nastavlja dok god UV zračenje aktivira nanočestice, osiguravajući dugotrajno djelovanje boje i premaz za održavanje čistoće.

5. Karakteristike uređaja za nanošenje prevlaka na nanorazini

Prilikom posjeta Prirodoslovno – matematičkom Fakultetu u okviru splitskog Kampusa, posjećeni su specijalizirani laboratoriji Odjela za fiziku; laboratoriji za nanošenje zaštitnih materijala prevlake na nanorazini. Tom se prigodom najveća pažnja posvetila specijaliziranim uređajima za rad tehnologijom ionskog deponiranja čestica na površinu osnovnog materijala (engl. sputtering) te SEM mikroskopu za analizu površine materijala.

- Uređaj za magnetronsko raspršenje

Uređaj za magnetronsko raspršenje modela Classic 250, proizvođača Pfeiffer Vacuum (Slika 11), je sustav koji se koristi za tankoslojno taloženje materijala pomoću magnetronskog raspršenja.



Slika 11. Uređaj za magnetronsko raspršenje [13]

Karakteristike uređaja:

- Komora za raspršenje (Slika 12): classic 250, opremljen je visokovakuumskom komorom koja omogućuje održavanje niskog tlaka tijekom procesa raspršenja. Izrađena je od nehrđajućeg čelika ili aluminija.
- Magnetronska tehnologija: uređaj koristi magnetronsku katodu koja je središnji dio uređaja na kojem se postavlja meta tj. materijal koji se raspršuje. Katoda sadrži magnete koji stvaraju magnetsko polje.



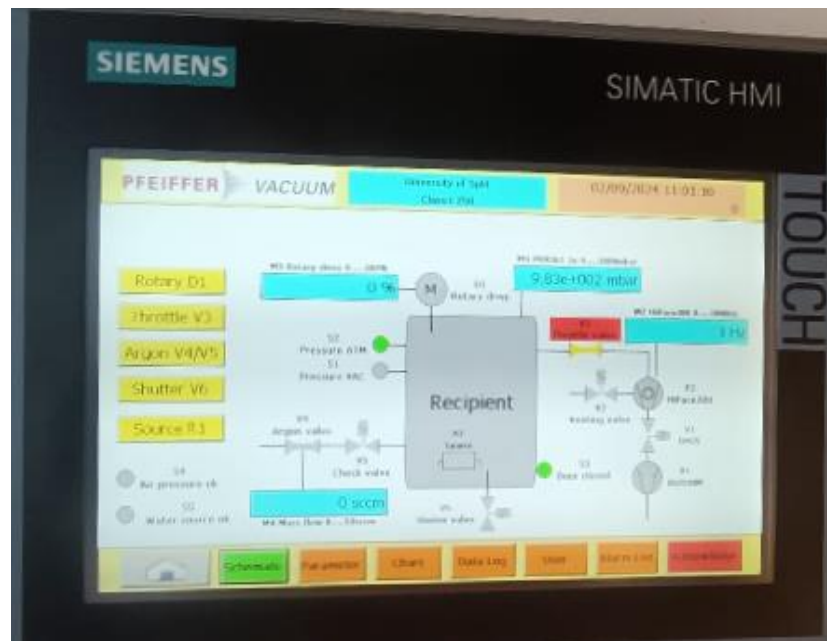
Slika 12. Komora za raspršenje [14]

- Meta: mogu biti izrađene od različitih materijala, kao što su metali (srebro - koje je prikazano na slici 13., platina), legure (konstantan), oksidi i nitridi, itd.



Slika 13. Srebro kao meta za raspršenje [15]

- Snaga i upravljanje plazmom: koristi različite izvore snage, uključujući istosmjernu (DC) i radiofrekvencijsku (RF) snagu.
- Plinski sustav: opremljen je sustavom za kontrolu plina (plinske boce, regulatori, cijevi i ventili) koji omogućuje doziranje plina za raspršenje (obično argona) i dodatnih reaktivnih plinova poput kisika ili dušika.
- Kontrola temperature supstrata: mogućnost grijanja ili hlađenja supstrata, što omogućuje kontrolu nad svojstvima taloženog filma. Kontrola temperature je važna za osiguranje optimalne strukture i adhezije tankih filmova.
- Automatizacija i kontrola procesa: classic 250 uključuje sustave za automatizaciju i kontrolu procesa, omogućujući korisnicima da programiraju parametre taloženja, te nadziru proces u stvarnom vremenu (Slika 14).



Slika 14. Kontrolna ploča [16]

- Uniformnost taloženja: uređaj koristi tehnike poput rotacije mete i supstrata kako bi se osigurala uniformnost taloženja filma.
- Vakuumski sustav: sastoji se od nekoliko vrsta vakuumskih pumpi i ventila za evakuaciju zraka i plinova iz komore. Primarna pumpa smanjuje tlak u komori do razine gdje visoko-vakuumska pumpa može preuzeti.
- Sustav za hlađenje: sustav za uklanjanje topline iz različitih dijelova uređaja, održavajući stabilnu temperaturu kako bi se spriječilo pregrijavanje.



Slika 15. Prikaz strukture stražnje strane uređaja za magnetronsko raspršenje [17]

Princip rada:

- Priprema komore i sustava:
 - Proces započinje postizanjem visokog vakuuma unutar komore za raspršenje kako bi se uklonili svi plinovi i kontaminanti koji bi mogli utjecati na kvalitetu taloženog filma. To se postiže pomoću vakuumskih pumpi, uključujući rotacijske klipne pumpe i turbomolekularne ili kriopumpe za postizanje visokog vakuma (Slika 15). Nakon postizanja željenog vakuuma, u komoru se kontrolirano uvodi radni plin, obično argon koji će služiti kao medij za stvaranje plazme.
- Stvaranje plazme:
 - Kada je komora pod vakuumom i ispunjena radnim plinom, na magnetronsku katodu se primjenjuje električna energija putem izvora napajanja, istosmjernog za metalne mete ili radiofrekvencijskog za dielektrične mete. Elektroni iz magnetronske katode ubrzavaju prema meti zbog primijenjenog električnog polja. Kako se elektroni sudaraju s atomima argona, dolazi do ionizacije argona, stvarajući pozitivno nabijene ione, te dodatne slobodne elektrone.

To rezultira stvaranjem plazme, koja je mješavina ioniziranih plinova i slobodnih elektrona [18].

- Magnetronsko raspršenje:
 - Magnetsko polje stvoreno trajnim magnetima unutar magnetronske katode zadržava elektrone blizu površine mete. To povećava gustoću plazme blizu mete poboljšavajući učinkovitost raspršenja. Pozitivno nabijeni ioni argona iz plazme ubrzavaju prema negativno nabijenoj meti zbog električnog polja. Kada ioni udaraju u površinu mete, izbacuju atome ili molekule mete kroz proces poznat kao raspršenje.
- Taloženje tankog filma:
 - Raspršeni atomi ili molekule mete imaju energije da “napuste” površinu mete i putuju kroz komoru. Zbog vakuumskih uvjeta unutar komore, ti atomi mogu putovati prema supstratu bez sudara s molekulama zraka ili drugim plinovima. Atomi ili molekule koje putuju iz mete talože se na površini supstrata, formirajući tanki film. Ovisno o parametrima procesa moguće je kontrolirati brzinu taloženja, debljinu filmova, njegovu strukturu i druga svojstva.
- Kontrola procesa i uniformnost:
 - Sustavi za rotaciju supstrata i mete mogu se koristiti za ravnomjernu distribuciju taloženih atoma na površini supstrata, kako bi se osigurala uniformnost taloženja. Software i kontrolni sustav uređaja omogućuju kontrolu svih parametara procesa.
- Završetak procesa:
 - Kada je postignuta željena debljina filma ili kada se proces taloženja završi, napajanje se isključuje i plazma nestaje. Vakuumska komora se polako vraća na atmosferski tlak pomoću inertnog plina kako bi se spriječila kontaminacija svježeg filma.

- Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)



Slika 16. SEM, JEOL JSM-7610FPlus [19]

Glavne komponente SEM-a (engl. Scanning Electron Microscope) odnosno skenirajućeg elektronskog mikroskopa (Slika 16) su elektronska kolona (označena kao 1), komora za uzorke (označena kao 2) i elektronički kontrolni sustav (označen kao 3) [19].

Karakteristike uređaja:

- Visoka razlučivost: postiže rezoluciju manju od 1 nm zbog dovoljno male valne duljine visokoenergetskih elektrona, za razliku od razlučivosti optičkih mikroskopa koja iznosi oko 2 μm , te je ograničena valnom duljinom vidljive svjetlosti.
- Širok raspon povećanja: obično od oko 10x do preko 500000x. to omogućuje promatranje uzoraka od makroskopske do nanoskopske razine.
- Velika dubina oština: omogućuje oštre slike trodimenzionalnih struktura, što je korisno za proučavanje hrapavih površina jer omogućuje fokusiranje na različite razine uzoraka istovremeno.
- Višestruki načini detekcije: SEM koristi sekundarni elektronski detektor (SE) koji omogućuje slike visoke razlučivosti površinske topografije uzorka, detektor povratno raspršenih elektrona (BSE), energetski disperzivni rendgenski spektrometar (EDX).

- Veliki raspon radnih udaljenosti između uzorka i detektora, što omogućuje prilagodbu ovisno o veličini uzorka i zahtjevima analize
- Analiza površinske topografije i kompozicije: SEM pruža detaljne informacije o površinskoj topografiji i morfologiji uzoraka, te o kemijskom sastavu površine.
- Mogućnost rada u vakuumu: kako bi se spriječilo raspršenje elektrona u zraku.
- Mogućnost rada pri niskim naponima: SEM može raditi pri niskim naponima za smanjenje naboja na niskoprovodljivim uzorcima i smanjenje oštećenje uzoraka.
- Sposobnost obrade i analize podataka: uz napredne software-ske alate, SEM omogućuje detaljnu analizu slika, kvantifikaciju dimenzija i oblikovanja, 3D rekonstrukcije i analizu elementarnog sastava.
- Mogućnost rada s različitim vrstama uzoraka: uključujući metale, polimere, keramike, biološke uzorke, uz minimalnu pripremu uzorka.

Osnovni dijelovi uključuju elektronski pištolj, elektromagnetske leće, komoru za uzorke, detektore i sustav za rendgensku spektroskopiju. Elektronski pištolj generira snop elektrona koristeći termionsku emisiju ili emisiju polja, pri čemu se elektroni ubrzavaju kroz kolonu i fokusiraju na uzorak pomoću elektromagnetskih leća. Elektromagnetske leće, koje se sastoje od bakrenih zavojnica u željeznom kućištu, stvaraju magnetsko polje koje fokusira snop elektrona. Komora za uzorke omogućuje promjenu uzorka pod vakuumom. U komori se održava visok vakuum kako bi se spriječilo raspršenje snopa elektrona. Detektori poput Everhart-Thorney (E-T) detektora i detektora povratno raspršenih elektrona (BSE) prikupljaju elektrone koji se raspršuju s površine uzorka. E-T detektor detektira sekundarne elektrone, dok BSE prikuplja elektrone povratno raspršene od uzorka, koristeći poluvodičku diodu za pretvorbu njihovih interakcija u električni signal. Energijski disperzivna rendgenska spektroskopija (EDX) koristi se za analizu elemenata u uzorku.

Rendgenske zrake koje nastaju kao rezultat interakcije elektronskog snopa s uzorkom, detektiraju se i analiziraju kako bi se identificirali elementi i njihove koncentracije.

6. Primjena metalnih i keramičkih nanočestica u budućnosti

6.1. Primjena metalnih nanočestica u budućnosti

Primjene metalnih nanočestica u budućnosti obećavaju donošenje značajnih inovacija i revoluciju u različitim industrijama i tehnologiji. Njihova jedinstvena svojstva omogućuju razvoj novih rješenja i tehnologija koje mogu unaprijediti ljudsko zdravlje, energetske učinkovitost, sigurnost i održivost različitih tipova proizvoda, alata i konstrukcija.

Potencijalne buduće primjene metalnih nanočestica:

- Napredne medicinske terapije i dijagnostika:
 - Nanoteranostika: tehnologija koja kombinira terapijske i dijagnostičke funkcije u jednoj nanočestici. Metalne nanočestice mogu nositi lijekove ili genetički materijal do specifičnih stanica i istovremeno omogućiti vizualizaciju ciljanog tkiva s pomoću tehnika kao što su magnetska rezonanca ili fotoakustična tomografija.
 - Napredne metode liječenja raka: razvoj fotoosjetljivih metalnih nanočestica može poboljšati metode, omogućujući ciljane i manje invazivne metode liječenja raka. Metalne nanočestice istražuju se za korištenje u imunoterapiji raka.
 - Biosenzori nove generacije: razvoj izuzetno osjetljivih biosenzora na metalnim nanočesticama može omogućiti bržu i točniju detekciju biomarkera bolesti u vrlo niskim koncentracijama, čime se omogućava rana dijagnostika te personalizirani pristup liječenju.

- Napredne tehnologije skladištenja i prijenosa energije:
 - Visokoučinkovite baterije: nanočestice poput litija ili silicija, mogu značajno povećati kapacitet i brzinu punjenja litij-ionskih i drugih vrsta baterija. Razvoj baterija s većom gustoćom energije i bržim punjenjem bit će ključan za električna vozila i prijenosnu elektroniku.
 - Solarne ćelije nove generacije: korištenje nanočestica za plazmonične efekte u solarnim ćelijama može poboljšati apsorpciju svjetlosti i povećati učinkovitost pretvorbe solarne energije, što doprinosi razvoju učinkovitijih i jeftinijih solarnih panela.

- Napredne gorive ćelije: nanočestice poput platine ili paladija, mogu se koristiti kao katalizatori u gorivim ćelijama, poboljšavajući njihovu učinkovitost i smanjujući troškove. U budućnosti, razvoj novih katalizatora s nižim sadržajem plemenitih metala ili bez njih učinit će tehnologiju gorivih ćelija pristupačnijom i održivijom.
- Inovacije u elektronici i kvantnim tehnologijama:
 - Kvantna računala: nanočestice mogu se koristiti za izradu kvantnih točaka i kvantnih žica koje omogućuju manipulaciju kvantnim bitovima, što može ubrzati procesiranje podataka i unaprijediti sigurnost u komunikaciji.
 - Plazmonika: korištenje metalnih nanočestica za manipulaciju svjetlom na nanoskalama može dovesti do razvoja ultra brzih optičkih komunikacijskih sustava i računalnih čipova koji koriste svjetlo umjesto elektrona za prijenos informacija.
 - Nanoelektronički uređaji: nanočestice kao što su srebro i bakar mogle bi omogućiti daljnju minijaturizaciju elektroničkih komponenti, poboljšavajući performanse i smanjujući potrošnju energije. Očekuje se razvoj tranzistora, memorijskih uređaja i senzora temeljenih na nanočesticama koji će biti brži, manji i učinkovitiji.
- Ekološki prihvatljive tehnologije i zaštita okoliša:
 - Zelena kemija: metalne nanočestice mogu služiti kao katalizatori za zelene kemijske procese koji smanjuju potrebu za toksičnim reagensima i otapalima.
 - Pročišćavanje vode: nanočestice željeza ili srebra mogu se koristiti za uklanjanje onečišćivača iz vode kroz adsorpciju, katalitičku razgradnju ili druge metode. Razvoj učinkovitijih i selektivnijih metoda za pročišćavanje vode bit će ključan za rješavanje problema onečišćenja i nedostatka pitke vode.
 - Smanjenje emisije stakleničkih plinova: razvoj metalnih nanočestica koje mogu katalizirati pretvorbu ugljičnog dioksida u korisne kemikalije ili goriva može igrati važnu ulogu u smanjenju emisije stakleničkih plinova te borbi protiv klimatskih promjena.
- Poboljšanje sigurnosti i kvalitete života:
 - Zaštitni premazi i tekstil: razvoj premaza koji sadrže metalne nanočestice može poboljšati zaštitu od različitih korozivnih procesa, bakterija, kemikalija te UV zračenja što je korisno za različite industrije.

- Pametni materijali i nanokompoziti: metalne nanočestice mogu se integrirati u različite materijale kako bi se stvorili pametni materijali s poboljšanim svojstvima, poput veće čvrstoće, otpornosti na trošenje, sposobnosti mijenjanja boje pod određenim uvjetima ili samopopravljajućih svojstava.
- Nosivi uređaji i elektronika: metalne nanočestice mogu omogućiti razvoj naprednih nosivih uređaja koji prate vitalne znakove, nude nove interaktivne funkcionalnosti u području potrošačke elektronike i zdravstva ili detektiraju bolesti.

6.2. Primjena keramičkih nanočestica u budućnosti

Visoka kemijska stabilnost, otpornost na toplinu, mehanička čvrstoća i mogućnost funkcionalizacije površine, čine ih izuzetno korisnima u raznim industrijama, te omogućuju njihovu primjenu u mnogim naprednim tehnologijama. U budućnosti se očekuje da će keramičke nanočestice igrati ključnu ulogu u razvoju novih materijala i tehnologija u različitim područjima.

Potencijalne buduće primjene keramičkih nanočestica:

- Medicina i biomedicinski uređaji:
 - Dostava lijekova i terapija: nanočestice poput silicijevog dioksida koriste se za dostavu lijekova zbog sposobnosti da nose i postupno otpuštaju terapijske agense. Buduće aplikacije mogu uključivati pametne sustave za dostavu lijekova koji reagiraju na specifične podražaje za ciljanu terapiju tumora ili infekcija.
 - Bioimaging i dijagnostika: keramičke čestice mogu se koristiti kao kontrastna sredstva u različitim dijagnostičkim tehnikama. Npr. nanočestice cirkonijevog dioksida koriste se za poboljšanje kontrasta u MR skeniranju. U budućnosti napredne keramičke nanočestice bi mogle omogućiti razvoj novih modaliteta za preciznu dijagnostiku i praćenje terapija.
 - Regenerativna medicina: nanočestice poput kalcijevog fosfata i hidroksipatita istražuju se za primjene u regeneraciji kostiju i tkiva zbog njihove sposobnosti da potiču osteogenu diferencijaciju i ubrzaju proces zacjeljivanja kostiju. U budućnosti napredni biomaterijali temeljeni na keramičkim nanočesticama mogli bi se koristiti za stvaranje implantata koji promoviraju regeneraciju tkiva i integraciju s prirodnim kostima.

- Zaštitni premazi i kompozitni materijali:
 - Kompozitni materijali: dodavanje keramičkih nanočestica u polimera ili metale može značajno poboljšati njihova mehanička svojstva, kemijsku stabilnost i otpornost na toplinu. Npr. nanokompoziti s nanočesticama silicijevog dioksida koriste se za stvaranje lakih i izdržljivih materijala za zrakoplovnu i automobilsku industriju. U budućnosti razvoj novih kompozitnih materijala s keramičkim nanočesticama mogao bi dovesti do naprednih strukturnih materijala za različite industrijske primjene.
 - Zaštitni premazi: nanočestice aluminijevog oksida i silicijevog dioksida koriste se za stvaranje zaštitnih premaza koji su otporni na trošenje, visoku temperaturu te koroziju. U budućnosti razvoj naprednih keramičkih premaza omogućio bi stvaranje superhidrofobnih, antimikrobnih i samočišćućih površina za primjenu u različitim industrijama.
- Industrija i proizvodni procesi:
 - Napredne keramike i visokotemperaturni materijali: keramičke nanočestice se koriste za poboljšanje mehaničkih i termičkih svojstava keramike, čineći je otpornijom na visoke temperature i trošenje. Ovi materijali su ključni za primjene u zrakoplovstvu, energetici i automobilskoj industriji, gdje su potrebni materijali s visokom otpornošću na ekstremne uvjete.
 - Aditivna proizvodnja (3D printanje): nanočestice keramike koriste se u 3D tiskanju za stvaranje složenih keramičkih dijelova s poboljšanim svojstvima. Mogu se koristiti u industrijama koje zahtijevaju visoku preciznost i otpornost na toplinu. U budućnosti, aditivna proizvodnja s keramičkim nanočesticama mogla bi omogućiti stvaranje naprednih komponenti s kompleksnim geometrijama i prilagođenim svojstvima.
- Okoliš i tehnologije čišćenja:
 - Katalitička razgradnja onečišćivača: kao katalizatori za razgradnju organskih onečišćivača u zraku i vodi, koriste se nanočestice poput cerij oksida. U budućnosti razvoj novih keramičkih katalizatora mogao bi omogućiti učinkovitije tehnologije za čišćenje okoliša i kontrolu emisija.
 - Pročišćavanje vode: nanočestice željezovog oksida i titana dioksida koriste se za uklanjanje teških metala i organskih onečišćivača iz vode. Buduće aplikacije bi mogle uključivati razvoj naprednih keramičkih membrana i adsorbenata za pročišćavanje vode koji su učinkovitiji i dugotrajniji.

- Elektronika i fotonika:
 - Optoelektronički uređaji: keramičke nanočestice se koriste u optoelektroničkim uređajima, poput svjetlećih dioda i fotodetektora, zbog sposobnosti manipulacije svjetlom.
 - Dielektrični materijali i kondenzatori: nanočestice poput barijevog titana koriste se u kondenzatorima zbog svoje visoke dielektrične konstante. Buduće aplikacije bi mogle uključivati razvoj kondenzatora s većim kapacitetom i manjim gubicima energije.
- Energija i pohrana energije:
 - Baterije i superkondenzatori: keramičke nanočestice koriste se za poboljšanje performansi litij ionskih baterija i superkondenzatora. U budućnosti razvoj novih keramičkih materijala s visokim kapacitetom i brzim punjenjem revolucionirat će prijenosnu elektroniku i električna vozila.
 - Gorive ćelije: nanočestice cerij-oksida koriste se kao elektrolit u čvrstoksidnim gorivim ćelijama zbog svoje sposobnosti provođenja kisikovih iona. Ćelije imaju visok stupanj učinkovitosti i rade na visokim temperaturama. U budućnosti istraživanja će se usredotočiti na razvoj novih keramičkih materijala koji mogu raditi na nižim temperaturama, smanjujući troškove, a poboljšavajući dugotrajnost.
 - Solarne ćelije: keramičke nanočestice mogu se koristiti za poboljšanje performansi solarnih ćelija. Npr., nanočestice titana dioksida koriste se u solarnim ćelijama na bazi bojila za poboljšanje apsorpcije svjetlosti i pretvorbe energije. U budućnosti, nanočestice bi se mogle koristiti za razvoj solarnih ćelija s većom učinkovitosti i dugotrajnosti.

7. Zaključak

Nanostrukturirani materijali, posebice metalne i keramičke nanočestice, posjeduju jedinstvena svojstva koja ih čine atraktivnima za razne primjene od njihovih makroskopskih ekvivalenata. Metalne nanočestice, poput onih od zlata, srebra i bakra, pokazuju optička, električna i katalinička svojstva zahvaljujući njihovoj velikoj specifičnoj površini i kvantnim efektima na nanoskali. Ove karakteristike omogućuju njihovu primjenu u katalizi, biomedicini, te u naprednim tehnologijama za pohranu energije.

S druge strane, keramičke nanočestice, kao što su nanočestice silicijevog dioksida, aluminijskog oksida i titanijevog dioksida, ističu se po svojoj izdržljivosti, kemijskoj stabilnosti, otpornosti na koroziju i sposobnosti podnošenja visokih temperatura. Ove karakteristike ih čine pogodnima za primjene u području otpornosti na trošenje, kao i u industriji premaza te zaštitnih filmova. Koriste se i u medicini za isporuku lijekova, te kao kontrastna sredstva u medicinskoj dijagnostici.

Metalne i keramičke nanočestice predstavljaju ključne komponente u naprednim materijalima zbog svojih jedinstvenih svojstava na nanoskali. Njihova široka primjena u znanosti i industriji omogućava inovacije i napredak u raznim područjima.

U budućnosti se očekuje, kako je u radu i navedeno, da će se nanostrukturirani materijali pružiti rješenja za brojne suvremene izazove te potaknuti dodatna istraživanja i nove primjene u budućnosti, s njihovim daljnjim razvojem.

Literatura

1. Ljumović P.: Korozija i površinska zaštita, predavanja, 2023.
2. Mr. Sc – Informativni portal za one koji žele znati više: *Što je korozija i kako ju spriječiti* [Online]. Preuzeto sa: <https://mr.sc/sto-je-korozija-i-kako-ju-sprijeciti-10-savjeta/>, pristup ostvaren 06.07.2024.
3. Sterling Analytical: *Soil testing* [Online]. Preuzeto sa: <https://www.sterlinganalytical.com/services/soil-testing/>, pristup ostvaren 06.07.2024.
4. Mishra S., Electricalfundablog.com, Electrical and electronics encyclopedia: *Oxidation Corrosion* [Online]. Preuzeto sa: <https://electricalfundablog.com/oxidation-corrosion/>, pristup ostvaren 06.07.2024.
5. World Iron and Steel: *Korozija naftovoda* [Online]. Preuzeto sa: <http://ba.worldironsteel.com/news/the-corrosion-of-oil-pipelines-26125590.html>, pristup ostvaren 06.07.2024.
6. Mathur A, Marine Insight: *Hull Corrosion and Impressed Current Cathodic Protection On Ships- Construction And Working*, 2021 [Online]. Preuzeto sa: <https://www.marineinsight.com/tech/hull-corrosion-and-impressed-current-cathodic-protection-iccp-on-ships-construction-and-working/>, pristup ostvaren 06.07.2024.
7. Eurolab, *Galvanic Corrosion Test ASTM F3044* [Online]. Preuzeto sa: <https://www.labaratuar.com/bs/testler/malzeme/galvanik-korozyon-testi-astm-f3044/>, pristup ostvaren 06.07.2024.
8. DocPlayer: *Izbor materijala, 3+3, 2010., Izbor materijala s obzirom na otpornost koroziji*, [Online]. Preuzeto sa: <https://docplayer.gr/44580255-Izbor-materijala-3-3-izbor-materijala-s-obzirom-na-otpornost-koroziji.html>, pristup ostvaren 08.07.2024.
9. WebCorr Corrosion Clinic: *Stray Current Corrosion in DC Rail Transit Systems- Identification, Detection, Mitigation, Monitoring and Prevention* [Online]. Preuzeto sa: <https://www.corrosionclinic.com/online-corrosion-courses/Stray%20Current%20Corrosion%20in%20DC%20Rail%20Transit%20Systems.htm>, pristup ostvaren 08.07.2024.
10. Evert D. D. Durning: *Corrosion Atlas*, Third. Expanded and revised edition [Online]. Preuzeto sa: <https://materialstandard.com/wp-content/uploads/2019/06/corrosion-atlas.pdf>, pristup ostvaren 08.07.2024.
11. Safety4sea: *Understanding marine biofouling: How anti-fouling systems prevent growth*, 2018 [Online]. Preuzeto sa: <https://safety4sea.com/cm-understanding-marine-biofouling-how-anti-fouling-systems-prevent-growth/>, pristup ostvaren 08.07.2024.
12. Kurajica S, Lučić Blagojević S. *Uvod u nanotehnologiju*, 2017. Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa
13. Osobni izvor fotografija, PMF, Split

14. Osobni izvor fotografija, PMF, Split
15. Osobni izvor fotografija, PMF, Split
16. Osobni izvor fotografija, PMF, Split
17. Osobni izvor fotografija, PMF, Split
18. Dujić T., *Optimizacija parametara za rast srebrenih mikro- i nano-grozdova na silicijevom supstratu*, Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Odjel za fiziku, diplomski rad, 2019.
19. Dimić V., *Sinteriranje prostorno uređene mreže zlatno mikro- i nano-grozdova na silicijskoj podlozi*, Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Odjel za fiziku, diplomski rad, 2023.